



Departamento de Física Aplicada

Departamento de Superficies y Recubrimientos
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

NANOESTRUCTURACIÓN DE SUPERFICIES DE SILICIO MEDIANTE EROSIÓN IÓNICA: INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN SIMULTÁNEA DE METALES

Memoria presentada para optar al grado
de Doctor en Ciencias Físicas por
José Ángel Sánchez García

Directores:
Prof. Luis Fernando Vázquez Burgos
Dr. Raúl Gago Fernández

Madrid, Junio de 2010

Departamento de Física Aplicada
Universidad Autónoma de Madrid

*A todos aquellos que con su apoyo
han hecho posible este trabajo*

En especial, a mi familia

Ni en el más racional de mis pensamientos imaginé que, en una tesis, el apartado de agradecimientos fuese el más difícil de escribir. Aunque en realidad tiene su lógica. Para muchos, un físico hablando de sus emociones deber resultar tan contradictorio como un poeta tratando de explicar el origen del universo. Reconozco que yo pertenezco a ese grupo de científicos que, cuando nos preguntan por el amor o por la amistad, si pudiésemos, cogeríamos lápiz y papel y trataríamos de aplicar alguna ecuación que nos resolviese el problema. Pero aquí estoy, desactivando el campo de minas y desenredando las alambradas, que suelo colocar en torno a mis sentimientos, para que nadie se acerque demasiado.

En este apartado, no hay datos ni cifras, que corroboren lo que voy a decir. Y eso, tengo que reconocerlo, me incomoda y me produce una cierta inseguridad. Así que lo mejor, siendo fiel a mis cuadrículados esquemas mentales, será empezar por el principio.

Mi Big Bang particular, cada uno tenemos uno, de eso sí estoy seguro, fue el profesor José María Abella. Él fue el primero que confió en mí y el primero que me abrió las puertas de un laboratorio y me dio la oportunidad de iniciarme en el mundo de la investigación. Querido Profesor, para usted va mi primer agradecimiento. Y si me lo permite, dejo en un segundo plano la financiación que me brindó, hablar de lo importante que es el dinero me produciría cierta desazón, en comparación con el apoyo y la confianza que depositó en mí.

Si me disculpan, como ahora quiero hablar del profesor Luis Vázquez y del Dr. Raúl Gago, las dos personas más importantes de esta tesis, voy a sacar mi balanza. La utilizo siempre que tengo que hablar de relaciones largas. No me gustaría hablar de ocho años de trabajo, sin sopesar. Y les aseguro que las cosas buenas pesan muchísimo más. Sin su apoyo, sin su criterio, sin sus conocimientos y sin su ayuda, yo no estaría aquí en este momento. No quiero acabar sin hacerles saber, que cada vez que corregían mi tesis también estaban corrigiendo mi forma de entender y de amar esta profesión. Gracias por todos esos minutos, horas y días que me habéis dedicado.

Llegados a este punto, quiero hacer un inciso para recordarle a mi parte racional, que no todo es blanco o negro. Quiero que entiendan que existen diferentes niveles de amistad. Esa parte estricta de mi cerebro, sólo distingue entre amigos y compañeros de trabajo. Por suerte hay otra parte de mí que cree en un término medio: *los amigos de trabajo*. En esa categoría estarían mis antiguos compañeros: Manolo, Edu, Marian, Elena, Josefus

Gerardus “*Iván el Grande*”, Rafa el “*teórico adoptado*” y Caretti y mis actuales: Richi, Miriam, Ainhoa, Lucía, María, Elvira y Fernando.

Antes de seguir, quiero advertir que en esta parte voy a ser un poco más racional. Lo aclaro porque, desde mi punto de vista, no hay que confundir racionalidad con frialdad. Dicho esto, voy a dejar las emociones un rato, aparcadas en doble fila, y voy a hablar de hechos. Toca hablar de algunas personas que también han hecho muchas cosas por mí y a las que estaré siempre agradecido.

I would like to thank Prof. Andreas Kolitsch y for accepting me in his group at FZD, within the framework of a short-term stay in a foreign laboratory granted by the I3P-CSIC program. Particularly, many thank Dr. Mykola Vinnichenko for his help, contribution and valuable discussion within the ellipsometry measurements.

A la Dra. Mercedes Fernández y el Dr. José Ángel Martín Gago por realizar las medidas de AES y XPS y por su ayuda a la hora de interpretar los resultados.

A los doctores Rodolfo Cuerno, Mario Castro y Javier Muñoz, me gustaría agradecerles la ayuda y dedicación que me han proporcionado discutiendo y debatiendo sobre infinidad de cuestiones teóricas referentes a esta Tesis.

Agradezco a todo el personal del CMAM la ayuda que me han prestado, cada uno en su ámbito. No pudo dejar de nombrar especialmente a Andrés Redondo por su ayuda con las medidas de RBS, tan valiosas para los resultados mostrados en este trabajo.

Al Dr. Angel Landa, por su ayuda en las medidas de TEM, compartiendo conmigo toda su experiencia y conocimientos.

A Juanma por su paciencia con mis múltiples formateos y problemas informáticos, solucionándolos siempre de una forma eficaz.

A Javier Ortiz le agradezco el tiempo que ha pasado ayudándome a resolver a lo largo de estos años los problemas técnicos con los equipos.

Quiero dar las gracias al profesor Aurelio Climent por guiarme en mis primeros pasos científicos, cuando aún era estudiante de carrera, y su dedicación como tutor en el largo proceso que supone realizar esta Tesis.

Me gustaría extenderme un poco más, pero mis emociones siguen mal aparcadas y tengo que recogerlas antes de que se las lleve la grúa. Y además, las necesito, más que nunca, porque toca hablar de la amistad.

La amistad es igual a los buenos momentos más, estar ahí en los malos. Esta fórmula básica se aplica a la perfección a One, Samuel, Quique, Ramón, Mariano, Juan y Kris. Quiero agradecerlos que hayáis ido más allá. En cualquier caso, si os hubierais ceñido a vuestro papel de compañeros, también tendríais una estrella en mi particular paseo de la amistad. Pero no lo hicisteis. Decidisteis pasar por encima de mis defectos y seguir avanzando. Y por más trampas que mis errores ponían en vuestro camino, no cesabais en el empeño. Y lo lograsteis. Conseguisteis llegar al lugar en el que habitan las conversaciones, los consejos, las confianzas y todos esos momentos que hacen que te quieras quedar ahí para siempre.

Esto cada vez se pone más difícil. Expresar con palabras lo que siento por Marta, me va a resultar complicado. Quizá lo mejor será que me dirija a ella y le confiese algo que no le he dicho nunca: Lo reconozco, me he fijado mucho en tu nombre, tanto que he jugado con sus letras, las he desordenado, y me ha salido amar. Te conozco muy bien y sé que ahora mismo te estarás preguntando qué pasa con la letra que falta. Ponla al final. Porque amarte es lo que da sentido a mi vida y porque amarte es lo que quiero seguir haciendo, para siempre.

Es curioso, he dejado mi principio para el final. No sólo quiero agradecer a mis padres lo que han hecho y hacen por mí. También quiero dar las gracias a la persona o personas que les presentaron. Al banco en el que sentaron y se cogieron de la mano por primera vez. A la primera película que fueron a ver juntos. Os quiero porque me habéis dado la vida y porque hoy, me la seguís dando cada día.

No puedo olvidarme de mis abuelos, a los que están aquí y a los que están en algún lugar que me hace dejar de lado la ciencia para creer que ese sitio existe, y que me están observando, orgulloso, y presumiendo, ante sus amigos, de que su nieto ha terminado la tesis.

ÍNDICE

Summary	v
1. Introducción	1
1.1 Interés de la nanoestructuración	2
1.2 Técnicas de nanoestructuración	3
1.3 Generalidades de la nanoestructuración por IBS	6
1.3.1 Origen y aplicaciones de la erosión iónica	6
1.3.2 El proceso de erosión	8
1.3.2.1 Influencia sobre la eficiencia de erosión	10
1.4 Estado del arte en la nanoestructuración de superficies bajo incidencia normal	12
1.4.1 Patrones de puntos u hoyos sobre materiales amorfos/amorfizables	13
1.4.2 Influencia de la incorporación simultánea de metales durante el proceso de IBS	19
1.5 Motivación	21
1.6 Referencias	26
2. Técnicas Experimentales	29
2.1 Sistema Experimental	29
2.1.1 Descripción de los blancos de Si irradiados	31
2.1.2 Descripción del sistema de sujeción de blancos	32
2.1.3 Fuentes de iones para la irradiación a baja energía	34
2.1.3.1 Fuente de iones de cátodo frío alternado (ACC-IS)	34
2.1.3.2 Fuente de iones de cátodo caliente (Kaufman)	36
2.1.3.3 Caracterización del haz de iones	38
2.1.4 Implantador iónico de media energía	42
2.2 Técnicas de Caracterización	44
2.2.1 Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM)	44
2.2.1.1 Fundamentos y modos de operación	44
2.2.1.2 Procesado y análisis de las imágenes de AFM	46
2.2.1.3 Teoría del escalado dinámico	54
2.2.2 Perfilometría	55
2.2.3 Espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS)	57
2.2.4 Espectroscopia Elipsométrica (SE)	61
2.2.5 Radiación Síncrotrón (GISAXS)	67
2.2.6 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)	69
2.2.7 Análisis químico con Espectroscopia de electrones	71
2.2.7.1 Espectroscopia de electrones Auger	71
2.2.7.2 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X	72
2.3 Referencias	74

3. Correlación entre morfología e incorporación de metales en la nanoestructuración de Si por IBS	77
3.1 Introducción	77
3.2 Morfología de superficies de Si inducidas con la fuente ACC-IS	79
3.2.1 Descripción de las diferentes morfologías y nanoestructuras	79
3.2.2 Dependencia de la morfología con el flujo iónico a dosis constante	83
3.2.3 Cuantificación de las características morfológicas en función del flujo	86
3.2.4 Dependencia de la morfología con la dosis a flujo fijo	89
3.2.4.1 Evolución temporal a flujo fijo	89
3.2.4.2 Evolución temporal a flujo alto	91
3.2.5 Discusión de resultados	93
3.2.5.1 Dependencia de la morfología con el flujo	94
3.2.5.2 Dependencia de la morfología con la dosis	96
3.2.5.3 Dependencia de la morfología con la temperatura	97
3.3 Correlación entre morfología y contenido de metal	104
3.3.1 Cuantificación del metal procedente de la fuente ACC-IS	104
3.3.2 Análisis composicional en función del flujo y la dosis	108
3.3.2.1 Efecto del flujo	108
3.3.2.2 Efecto de la dosis	111
3.3.3 Correlación entre morfología y contenido total de metal: comparación ACC-IS y Kaufman	115
3.4 Efecto de cambios químicos en las superficies	121
3.4.1 Rendimiento de erosión: Efecto del tamaño de máscara	126
3.5 Heterogeneidades laterales	129
3.6 Posibles mecanismos para la selectividad morfológica	133
3.6.1 Modificación de la cascada de colisiones	133
3.6.2 Otros posibles mecanismos	135
3.7 Referencias	137
4. Dinámica temporal de patrones de nanopuntos en superficies de Si: Experimento y Teoría	141
4.1 Introducción	141
4.2 Evolución temporal de los patrones de nanopuntos a diferentes flujos	143
4.2.1 Análisis morfológico mediante AFM	144
4.2.2 Comparación cuantitativa del experimento con el modelo hidrodinámico	150
4.2.3 Estudio de la evolución del orden para diferentes flujos	154
4.3 Influencia de las condiciones iniciales del blanco: Cristalinidad y Rugosidad	160
4.3.1 Dinámica temporal de patrones de nanopuntos en superficies de a-Si y c-Si	160

4.3.1.1 Dinámica temporal a flujo bajo	161
4.3.1.2 Dinámica temporal a flujo alto	165
4.3.1.3 Dinámica temporal del grado de orden para los dos flujos	166
4.3.2 Dinámica de formación de patrones de nanopuntos en superficies de a-Si con diferente rugosidad inicial	167
4.3.2.1 Descripción cualitativa de superficies rugosas mediante el modelo hidrodinámico	176
4.4 Referencias	179
5. Conclusions	181
5.1 Correlation between morphology and metal incorporation	181
5.2 Nanodot patterns dynamics	182
A. Estudio de la amorfización en superficies de Si mediante irradiación iónica	185
A.1 Introducción	185
A.2 Estudio del daño con la energía	187
A.2.1 Baja energía (< 1 keV)	187
A.2.2 Media energía (30 – 200 keV)	190
A.2.2.1 Análisis morfológico	191
A.2.2.2 Análisis estructural por RBS/C	192
A.2.2.3 Estudio del daño en las propiedades ópticas por SE	194
A.3 Estudio del daño en función de la dosis	200
A.3.1 Análisis morfológico	201
A.3.2 Análisis estructural por RBS/C	202
A.2.3 Estudio del daño en las propiedades ópticas por SE	206
A.4 Estudio estructural de la implantación iónica por TEM	212
A.5 Conclusiones	220
A.6 Referencias	221
B. Modelos de erosión iónica	225
B.1 Introducción	225
B.2 Modelos continuos	226
B.3 Teoría de erosión iónica de Sigmund	229
B.4 Teoría de Bradley Harper	232
B.5 Teoría no lineal	235
B.5.1 Ecuación de Kuramoto- Sivashinsky	235
B.5.1 Modelo hidrodinámico de erosión	237
B.5.2 Comparación entre los diferentes modelos continuos	241
B.6 Transición de nanopuntos a nanoagujeros según la teoría	243
B.7 Referencias	244
Lista de publicaciones	247

SUMMARY

The production of self-organized surface nanopatterns by ion beam sputtering (*IBS*) at low energies ($< 1 \text{ keV}$) has emerged in the last decade as a promising bottom-up nanostructuring tool. The technique enables large degree of control over the main pattern features with high throughput (it requires short process times and can be used over extended areas). To date, the studies of *IBS* pattern formation by different groups have contributed to a deepening of the knowledge of its underlying physical mechanisms. However, at the same time, they show clearly that there are still open issues concerning *IBS* surface patterning. One of these open issues refers to the problems usually found in patterning single-element semiconductor surfaces, particularly silicon, contrarily with the relatively easy patterning of compound semiconductors such as *GaSb*. Although the successful production of *nanodot* patterns by *IBS* on silicon surfaces has been reported, the lack of reproducibility has motivated some additional considerations such as the eventual need of surface impurities at the target surface, typically metals, to effectively induce such patterns.

The main issue of this thesis deals with the production of self-organized nanopatterns on silicon surfaces by *IBS* at low energy ($< 1 \text{ keV}$) with simultaneous metal incorporation. The results reported here provide an important contribution to improve the knowledge on the physical mechanisms that govern the silicon nanopatterning by *IBS* in presence of metal impurities.

This thesis is divided in five main parts. In the introduction chapter it is given a broad overview of the different approaches to produce nanopatterns on surfaces, emphasizing that advantages of *IBS* as an efficient technique for surface nanostructuring. It also includes a brief exposition of the state of the art of the recent advances in surface nanostructuring by *IBS*. The second chapter summarizes the main experimental procedures concerning the sputtering equipment as well as the characterization techniques, namely morphological, compositional, chemical and structural techniques used in this study. It should be stressed the relevance of atomic force microscopy (AFM) as a tool to image and characterize the resulting patterns.

The third chapter establishes the conditions for which nanohole and nanodot patterns are produced on *Si (001)* surfaces by 1 keV Ar^+ ions impinging at normal incidence with an alternating cold cathode ion source (*ACC-IS*) and with simultaneous metal incorporation. After a systematic study, it is shown that *nanohole* patterns are produced within a narrow IBS window for low ion fluxes ($< 100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$) and relatively low ion fluencies ($< 10^{18}\ \text{iones}/\text{cm}^2$) whereas *nanodot* morphologies are produced above this window. The quantitative determination of the metal content in the different patterns by Rutherford Backscattering spectrometry (RBS) shows that *nanohole* patterns are produced when the metal content is higher than in the case of *nanodots*. In order to gain further information on the metal incorporation, chemical analysis of the surface has been performed, which showed for the first time the relevant formation of metal silicides. In order to prove the generality of the correlation between the pattern morphology and surface metal content, experiments were performed with a more standard Kaufman-type source. These experiments led to results consistent with those found for the *ACC-IS*, which, therefore, confirms the universality of the experimental findings of this work. Finally, further outlook and a discussion regarding the role of metal incorporation are also given.

The fourth chapter, focuses on the temporal evolution of self-organized nanodot patterns induced by 1 keV Ar^+ on *Si (001)* surfaces with simultaneous metal incorporation for a wide range of ion fluxes. In this case, the experiments were performed with a Kaufman-type ion gun. It is concluded that the onset for pattern formation takes place earlier at higher ion flux, although the pattern morphological properties are similar for the same fluence values. These data have been successfully contrasted quantitatively with the theoretical simulations of a two-field continuum hydrodynamic model. The results can be explained once it is assumed the dominance of ion induced diffusion mechanisms, which is consistent with the employed experimental conditions. The second study addresses the influence of the target initial conditions (crystallinity and roughness) on the quantitative temporal evolution of the *nanodot* pattern morphological properties. AFM shows that similar *nanodot* patterns with short-range hexagonal order and dynamics can be obtained on either crystalline or amorphous silicon. This result reinforces the determinant role of the amorphous surface layer on the pattern formation. The influence of the initial target roughness on the *nanodot* pattern dynamics was studied by irradiating both smooth and rough amorphous silicon surfaces. Interestingly, initial rougher

films are smoothed out before to the onset of pattern formation. However, after pattern stabilization, its morphology is equivalent on either rough or flat *Si* surfaces. Despite of the time required for initial smoothing, the pattern stabilization is attained at lower fluences on rougher *targets*.

Finally, the main conclusions of the thesis are compiled in the last chapter. Also, this thesis includes two annexes. In the first one, there is a study of the damage caused by medium energy bombardment at normal incidence on *Si (001)* surfaces without simultaneous metal incorporation. This investigation was mainly carried out by spectroscopic ellipsometry (*SE*), *RBS* and transmission electron microscopy (*TEM*), showing that the ensemble of these techniques can be used for the quantitative analyses and accurate evaluation of the structural (thickness, density profile, implanted ions in-depth distribution) and optical (refractive index, optical band gap, etc.) properties of the damaged surface layer. *RBS* and *SE* measurements have allowed to observe a similar trend for the dependence of the amorphous density and refractive index with implantation energy and ion fluence. Particularly, it was found that the higher fluence, or the lower ion energy, the lower amorphous density. Finally, *TEM* analysis showed that in samples with subjected to high ion doses argon bubbles were formed in the irradiated volume. In the second annex, a brief account of the different theoretical models developed on *IBS* nanopatterning is given.

CAPÍTULO 1

Introducción

Puede decirse que el comienzo de la Nanotecnología se remonta a la charla que Richard Feynman (Premio Nobel de Física en 1965) dio en 1959 en la reunión anual de la *American Physical Society* con el título: “*There is Plenty of Room at the bottom*” (algo así como “abajo hay espacio de sobra”) [1], en la cual predecía la posibilidad de que los físicos pudieran eventualmente manipular la materia a la escala molecular y, más aún, en la escala atómica.

La palabra Nanotecnología fue pronunciada por vez primera en 1974 por el profesor N. Taniguchi de la Universidad de Tokio en un artículo titulado: “*On the Basic Concept of Nanotechnology*” [2]. En este contexto, la Nanotecnología se presenta como la tecnología que nos permitirá separar, consolidar y deformar materiales átomo a átomo o molécula a molécula. Sin embargo no fue hasta principios de la década de los 80 con la invención de los microscopios de efecto túnel (*STM*) y de fuerzas atómicas (*AFM*) cuando comenzó a vislumbrarse la posibilidad no solamente de ver, sino de verdaderamente manipular átomos [3, 4].

La Nanociencia y la Nanotecnología han irrumpido con fuerza en los últimos años como uno de los pilares de la investigación actual no sólo desde el punto de vista fundamental sino también aplicado, habiendo comenzado ya sus primeros desarrollos comerciales en numerosos y variados sectores tales como la medicina, electrónica, automoción, etc. Y es que es ahí donde radica uno de los valores de la Nanotecnología, su multidisciplinaridad que la convierte en la nueva revolución industrial que se viene llevando a cabo en los últimos treinta años.

1.1 Interés de la nanoestructuración

Uno de los principales impulsos que ha experimentado la Nanotecnología se ha debido en parte a la necesidad de “miniaturización” por parte de la industria para el almacenamiento de datos (tanto en formato electrónico como magnético). Uno de ellos ha sido principalmente motivado por la Microelectrónica de los circuitos integrados, permitiendo a la industria obtener un mayor poder de integración y una mayor velocidad de procesamiento de datos, reduciendo a la vez el consumo y aumentando la estabilidad del sistema. El desarrollo de la industria Microelectrónica y de semiconductores hacia dispositivos más pequeños, más rápidos, más eficientes, más baratos y altamente especializados ha seguido desde hace más de 40 años por la llamada ley de *Moore* [5]. Una segunda razón, más importante desde el punto de vista científico, está relacionada con la aparición de nuevos fenómenos físicos, tales como la conductancia cuántica, el efecto Hall cuántico, el túnel de resonancia y la síntesis de catalizadores. Además, ha dado origen a multitud de dispositivos prácticos, como láseres de pozo cuántico, transistores de un electrón, etc.

La reducción de grados de libertad implica que las, normalmente “invariantes”, propiedades del sistema sean dependientes de sus dimensiones cuando éstas se aproximan a las longitudes características de los procesos. De esta forma, se puede obtener un confinamiento cuántico de los estados electrónicos para dimensiones del orden de la longitud de onda de los electrones.

Por otro lado, la reducción del tamaño de las nanopartículas implica un aumento en la relación superficie/volumen. Estos átomos localizados en la superficie tienen diferentes características que los de volumen, al tener menos coordinación y estar expuestos al medio. Además, las propiedades de los átomos de superficie se pueden modificar y ajustar mediante enlaces con otras especies moleculares que pueden alterar la estructura electrónica del material y por tanto las propiedades físicas que dependen de esos estados electrónicos.

La formación de nanoestructuras con control en su forma, tamaño, densidad y orden espacial es fundamental para desarrollar con éxito dispositivos cuánticos, en los que es necesario ubicar una nanoestructura emisora de luz en el máximo del campo electromagnético de una microcavidad óptica. Ya en el año 1991 *Cullis y Canham* [6] consiguieron demostrar la eficiencia de emisión de luz multicolor en el visible debido a los efectos de tamaño en estructuras de silicio cristalino poroso. Más tarde en 1996 *Hirschman* [7] consiguieron integrar dispositivos emisores de luz basados en Si poroso en circuitos micro-electrónicos en lo que a continuación se denominaría sistemas optoelectrónicos. Sin embargo, seguía quedando abierta la cuestión de la baja eficiencia como emisores de luz. Por lo que en el 2000 el grupo de *Pavesi et al* [8] encontró que nanocristales de Si embebidos en una matriz de cuarzo se comportaban como unos prometedores candidatos para el aumento de la eficiencia de emisión de luz. Posteriormente, en el año 2001 *Philip Ball* en un artículo con un impactante título “*Let there be light*” (hágase la luz) argumentó que mediante nanocables de Si se podría proporcionar una alta velocidad a las señales fotónicas en cables de fibra óptica [9]. Estos novedosos hallazgos confieren al silicio nanoestructurado un alto potencial para aplicaciones de emisores de luz en dispositivos optoelectrónicos, lo que ha motivado la elección de este material para el desarrollo de los experimentos que se llevaran a cabo en este trabajo de investigación.

1.2 Técnicas de nanoestructuración

Uno de los pasos más importantes, en los que se está trabajando más intensamente, es en el desarrollo de los procesos de fabricación de nanoestructuras. En la figura 1.1 se muestra un esquema de la escala de tamaños y las dos aproximaciones de fabricación denominadas como “*top-down*” (de arriba-abajo) y “*bottom-up*” (de abajo-arriba).

Las técnicas “*top – down*” (de arriba abajo) son las más empleadas actualmente en la industria. Se basan en la manipulación física de los materiales en volumen y superficie, y utiliza una fabricación de estructuras partiendo de la escala macroscópica para aplicar una reducción sistemática. Bajo 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, 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 rayos X [10], litografía por interferencia laser [11] y haces focalizados de iones (FIB) o electrones (e-beam) [12-14]. Estas técnicas a pesar de representar métodos adecuados para la fabricación a pequeña escala, no son apropiadas para su implementación a escala industrial tanto por el tiempo necesario para crear nanoestructuras sobre áreas extensas a escala macroscópica como por la baja relación de aspecto (dimensión lateral/profundidad) de las estructuras creadas.

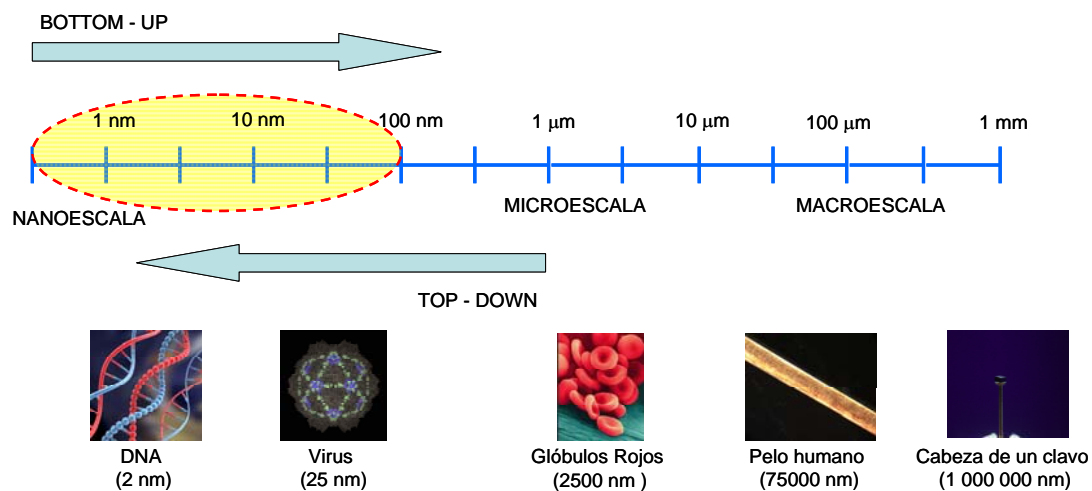


Figura 1.1: Esquema de la escala de tamaños junto con las aproximaciones de fabricación que se suelen emplear en cada caso.

Como alternativa a las limitaciones de los procesos “*arriba-abajo*”, los procesos “*bottom-up*” (de abajo hacia arriba) se basan esencialmente en el ensamblaje y la auto-organización de elementos estructurales elementales (como pueden ser átomos y moléculas). El término de auto-ensamblaje es hoy en día ampliamente utilizado, aunque a veces causa confusión. En un sentido general, se define como la formación espontánea de estructuras jerárquicamente complejas e idénticas a partir de estructuras más pequeñas (denominadas *building-blocks*), involucrando escalas múltiples de energía y grados de libertad. En lugar de tratarse de un proceso inusual el concepto de auto-ensamblaje está presente en nuestra

vida diaria y es un principio muy general en la naturaleza para generar estructuras más complejas. Como se ve, por ejemplo, en la formación de micelas por surfactantes, membranas por moléculas lipídicas, o células biológicas por organismos vivos.

Entre los ejemplos más interesantes de sistemas de auto-organización está la formación de monocapas por auto-ensamblaje (*SAM*), donde una capa de moléculas anfífilas (compuesto químico con propiedades hidrofílicas y lipofílicas) organizadas, muestra en un extremo de la molécula una especial afinidad por el sustrato. La formación de estas monocapas se debe a las fuertes interacciones de *van der Waals* existente entre las moléculas que la forman. Otro de los métodos más utilizados es el crecimiento epitaxial de películas delgadas sobre la superficie de un monocristal, basadas en la interacción entre adátomos y la superficie. La técnica más utilizada para este proceso, es la de crecimiento epitaxial por haces moleculares (*MBE*). Entre los diferentes modos de crecimiento destacaremos el de *Volmer-Weber (VW)* y *Stranski-Krastanov (SK)* donde las interacciones entre los adátomos son más fuertes que entre adátomo y superficie, dando lugar a la formación de estructuras tipo islas [15].

Por último, destacaremos la formación de nanoestructuras auto-organizadas mediante la erosión de superficies por haces de iones de baja energía (*IBS, Ion Beam Sputtering*), método que nos atañe en este trabajo de investigación. En este capítulo se pondrá de manifiesto la importancia de la erosión iónica debido al gran potencial de aplicaciones técnicas e industriales que presenta y, no por ello menos importante, a los retos que plantea el entendimiento de los mecanismos microscópicos que dan lugar al modelado de la superficie. En los últimos años se ha invertido gran cantidad de trabajo en obtener diferentes tipos de patrones organizados mediante este procedimiento. La aparición y evolución de *nanopuntos* u *hoyos* y *nanoestrías* con mayor o menor grado de orden espacial han sido estudiadas por diversos grupos experimentales y teóricos con el fin de comprender un fenómeno que promete ser de gran utilidad en la fabricación de componentes opto-electrónicos.

La técnica de *IBS*, utilizada para modificar la superficie del sólido mediante la formación de diferentes morfologías, se basa en la dependencia del ritmo de

erosión con la curvatura local de la superficie. El fundamento que se encuentra detrás del método *IBS* es la interacción ión-sólido. Durante dicha interacción, los iones transfieren energía y momento a los átomos del blanco, ocasionando eventualmente la erosión de éstos. El proceso de formación de nanoestructuras es en sí una compleja competencia entre el proceso de erosión que da lugar a un aumento en la rugosidad de la superficie y los mecanismos de relajación, que actúan para suavizar la superficie. De hecho, esta competencia depende de los diferentes parámetros involucrados en el proceso de *IBS*. El estudio de la evolución morfológica de la superficie irradiada no solo sirve para identificar los mecanismos dominantes en la evolución de la superficie, sino también para encontrar los parámetros del proceso que pueden influir en el tamaño, forma y orden de las nanoestructuras.

La principal ventaja de este método de nanoestructuración reside en la posibilidad de procesar grandes áreas (cm^2) en un sólo paso y en tiempos relativamente cortos (unos pocos minutos). Otra de sus ventajas es el control independiente de los diferentes parámetros que gobiernan el proceso, como son la energía de los iones, el flujo iónico, etc. En la actualidad se están realizando relevantes esfuerzos en el entendimiento y control de las variables que controlan sus propiedades de forma, tamaño y orden.

1.3 Generalidades de la nanoestructuración por IBS

1.3.1 Origen y aplicaciones de la erosión iónica

Eliminar material de una superficie a partir del impacto de partículas con una determinada energía cinética y generalmente cargadas, se ha convertido en un método ampliamente utilizado en múltiples aplicaciones, entre las que citaremos la limpieza, suavizado y análisis de sustratos, alteración de las propiedades ópticas de material, depósito de láminas delgadas, litografía iónica (*FIB*) y la formación y modelado de nanoestructuras en superficies extensas.

La primera observación de la erosión iónica de la que se tiene constancia fue efectuada en tubos de descarga eléctrica a mediados del siglo XIX. *Grove* observó cómo los iones acelerados por el campo eléctrico colisionaban con el cátodo eliminando material al eyectarlo de su superficie [16].

Sin embargo, no fue hasta un siglo más tarde cuando se analizó la capacidad de este procedimiento para alterar la morfología superficial de un material dando lugar a estructuras periódicas. Este importante potencial fue observado por primera vez cuando *Navez* bombardeó un vidrio con aire ionizado a 4 keV dando lugar a la formación de un conjunto de estrías con varias decenas de nanómetros de anchura [17]. Asimismo, en este experimento se observó cómo cambiaba la orientación de las estrías cuando el ángulo de incidencia del haz variaba respecto a la dirección normal a la superficie, situándose perpendiculares o paralelas a la proyección del haz de iones para ángulos por debajo y por encima de un valor crítico, respectivamente, tal y como se observa en la figura 1.2. Sin embargo, hubo que esperar 30 años más, concretamente hasta la aparición del trabajo de *Bradley* y *Harper* [18], para explicar la formación de las estrías y la dependencia de la orientación con el ángulo.

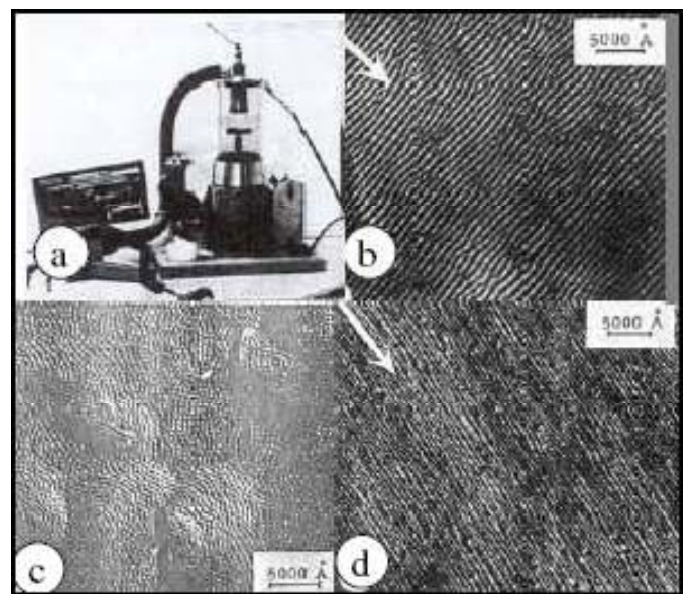


Figura 1.2: Experimento de *Navez* (1962) en vidrio. (a) Montaje experimental. Se irradia la muestra con aire ionizado a 4 keV durante 6 horas. (b) Superficie tras el bombardeo con un ángulo de $\theta = 30^\circ$ respecto a la normal. (c) $\theta = 0^\circ$ y (d) $\theta = 80^\circ$. Las flechas indican la proyección del haz sobre la superficie.

1.3.2 El proceso de erosión

Una vez presentado la base y las aplicaciones de la erosión iónica, el siguiente paso será describir en qué consiste el proceso de erosión. En esta sección abordaremos qué mecanismos físicos participan y qué observables pueden examinarse para intentar comprender este fenómeno.

El proceso de erosión basado en la interacción energética ión-sólido depende de diversos parámetros como son la naturaleza del blanco, el tipo de ión, la energía de éstos, el ángulo de incidencia, el flujo iónico y la dosis total iónica. El trabajo presentado a lo largo de esta memoria utiliza haces de iones acelerados y su interacción con el material que atraviesa como herramientas tanto de procesamiento como de análisis. Por ello es necesario definir algunas magnitudes que serán usadas en los próximos capítulos, así como realizar una introducción sobre el proceso de frenado de los iones en la materia y de los parámetros que lo rigen.

En primer lugar definiremos el concepto de poder de frenado dS , que será fundamental para entender los resultados expuestos. Se trata de la cantidad de energía que pierde el ión, ΔE , por unidad de longitud atravesada, Δx , cuando $\Delta x \rightarrow 0$.

$$dS\left[\frac{keV}{nm}\right] = \frac{dE}{dx} \quad (1.1)$$

Los procesos implicados en la interacción entre el ión acelerado y el material del blanco dependen principalmente de la velocidad del ión y de las cargas de los iones incidentes y de los átomos del material irradiado. En líneas generales podemos afirmar que a energías bajas ($E < 10 \text{ keV}/\text{umá}$) la pérdida de energía está dominada por el frenado nuclear, refiriéndose este al producido por las colisiones directas entre el ión y los núcleos del blanco. Dichas colisiones provocan cambios abruptos de la energía del proyectil, así como de la dirección de su trayectoria. Sin embargo, a altas velocidades del ion incidente, la pérdida de energía estará dominada por el poder de frenado electrónico, que se refiere al originado por las interacciones entre el ión y los electrones del material. Estos procesos electrónicos conducen a una pérdida de energía suave y cuasicontinua, dejando casi invariante la dirección de la trayectoria del proyectil.

Fue *Sigmund* [19, 20] quien, utilizando el concepto de frenado nuclear, desarrolló un modelo de erosión basado en una cascada de colisiones el cálculo de la eficiencia de erosión (*sputtering yield*); en contraposición a los primeros modelos existentes que explicaban el proceso de erosión basándose en términos de evaporación con el modelo del pico térmico “*thermal spike*” [21].

En el modelo de *Sigmund* el proyectil cede su energía cinética con los átomos del blanco en reposo a través de una serie de colisiones binarias aleatorias, un proceso en el que se crean átomos en movimiento que posteriormente colisionarán con otros átomos del blanco, creando una cascada de colisiones en la que la mayoría de los átomos involucrados se encuentran en movimiento pero con velocidades cada vez menores. Si la energía depositada en las regiones más cercanas a la superficie es superior a la energía de enlace superficial, los átomos del blanco conseguirán dejar el sustrato. La profundidad a la que suelen producirse estas cascadas es del orden de la profundidad media de penetración del ión en el sólido. La cascada de colisiones ocurre en un intervalo de tiempo de unos pocos picosegundos, amortiguado principalmente por la disipación energética a través de la creación de fonones en la red.

Asumiendo una distribución gaussiana centrada a lo largo del rango del ión, se puede deducir una expresión analítica para la eficiencia de erosión Y (número de átomos del blanco arrancados por ión incidente) a partir de:

$$Y = \chi N S_n(E) / E_B \quad (1.2)$$

donde, N es la densidad atómica del blanco, E_B la energía superficial de enlace de los átomos del sustrato y χ contiene información acerca del material y parámetros geométricos. El producto $N S_n(E)$ representa la pérdida de energía por unidad de longitud a partir de la consideración de frenado nuclear.

Cuando los blancos presentan varios elementos, como son los semiconductores III/V, se tiene que tener en cuenta la tasa individual de erosión de cada elemento. Es decir, si la diferencia en Y entre especies es grande, ocurre un efecto de *erosión preferencial*. Para los experimentos que nos atañen en este trabajo de investigación, se ha elegido un sistema mono-elemental que simplifique, en la manera de lo posible, el entendimiento de los procesos de erosión. Para ello el Si es un buen candidato, gracias también a sus altas aplicaciones tecnológicas.

1.3.2.1 Influencia sobre la eficiencia de erosión

Dado un determinado ion y una energía, se puede comprobar que no existe una relación directa entre el número atómico del blanco (Z) y la eficiencia de erosión Y resultante. Sin embargo, existen otras observaciones más genéricas para el comportamiento de Y con otros parámetros del proceso como son el flujo iónico, la energía, el tipo de ión y el ángulo de incidencia.

- Un hecho experimental importante es el relativo a la independencia de Y con el flujo Φ , donde el proceso de erosión ocurre incluso en el límite de bajo flujo.
- La dependencia de Y con la energía de los iones muestra un aumento monótono con E hasta alcanzar un máximo en torno a $10-100 \text{ keV}$, y posteriormente decae gradualmente hasta cero para muy altas energías (rango MeV) [22]. Este comportamiento es estándar para todas las combinaciones ión-sólido y se puede explicar según el tipo de poder de frenado involucrado en el proceso, variando del nuclear a baja energía al electrónico a altas energías. Si la masa del ión empleado aumenta, también lo hace su tasa de erosión Y (ver fig. 1.3 (a)).
- Por último, la dependencia de Y con el ángulo θ , el cual se mide respecto a la normal a la superficie, aumenta inicialmente hasta alcanzar un máximo en torno a $60-70^\circ$, disminuyendo abruptamente para ángulos cercanos a incidencia rasante. El aumento de Y con θ se explica por la mayor energía depositada en la región de la superficie, a partir de la simple relación geométrica $\cos^2 \theta$. La reducción de Y a alto ángulo (incidencia rasante) se debe al aumento en la reflexión del número de iones incidentes [23] (ver fig. 1.3 (b))

También se ha reportado un aumento de Y con la dosis empleada [24], alcanzando un estado estacionario solo después de que el espesor arrancado sea del orden de la profundidad de penetración del ión. Esto, naturalmente, se puede explicar a partir de los procesos de daño causados por la implantación iónica inducidos en la región sub-superficial [25].

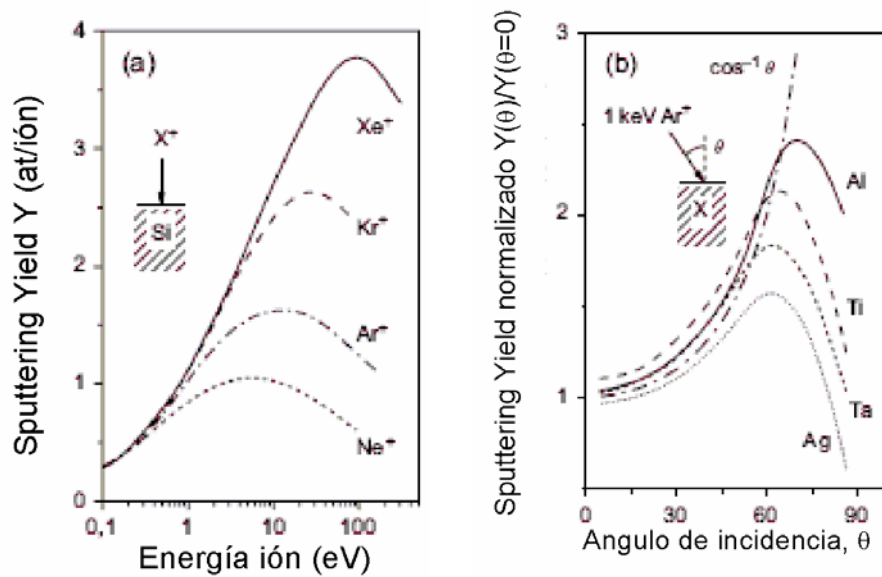


Figura 1.3: (a) Dependencia del sputtering yield Y con la energía de los iones bajo incidencia normal y diferentes iones (imagen adaptada de [22]) (b) Sputtering yield normalizado en función del ángulo de incidencia para 1 keV de Ar^+ sobre diferentes materiales (imagen adaptada de [26]).

Atendiendo a la dependencia con otros parámetros, no se ha encontrado ninguna influencia de Y con la temperatura del sustrato. En cuanto a la cristalinidad, debemos señalar que sí se pueden encontrar diferencias según el sustrato sea monocristalino, policristalino o amorfo. Una explicación satisfactoria de esta dependencia se basa en el concepto de canalización, donde la probabilidad de colisión de un ión con los átomos del sustrato se reduce cuando es canalizado a través de su orientación cristalina, reduciendo su contribución cuando la energía de los iones es de unos pocos keV.

Todas las observaciones experimentales descritas anteriormente son para el caso de que los experimentos se realicen con iones basados en gases nobles. Sin embargo, el proceso de erosión puede llegar a complicarse cuando se utilizan iones reactivos (N_2 , O_2 , F_2 , etc.) que reaccionan químicamente con las especies del blanco. En este caso, la *erosión química* puede contribuir a un aumento de Y por la formación de productos volátiles [27].

1.4 Estado del arte en la nanoestructuración de superficies bajo incidencia normal

La evolución de la topografía y la aparición de patrones ordenados en la superficie del sustrato son consecuencias del balance entre el proceso erosivo y los mecanismos de relajación. Mientras que la erosión tiende a inestabilizar la superficie, debido a una mayor erosión de las partes más profundas, los mecanismos de relajación como la difusión superficial, que puede ser de origen térmico o inducido por los iones, tienden a suavizar la superficie minimizando los gradientes de altura. A continuación se expondrán los principales resultados experimentales encontrados sobre materiales amorfos o amorfizables, que son los que nos atañen en este trabajo, separado de aquellos materiales que no pierden su estructura cristalina cuando son bombardeados como es el caso de los metales (para más información sobre éstos ver [28]).

Por otro lado debemos separar los casos de incidencia normal y oblicua. El primero se produce cuando se bombardea el sustrato con el haz de iones orientado perpendicular a la superficie. En el segundo caso, el haz se orienta desviado un cierto ángulo θ respecto a la normal. Los primeros patrones obtenidos experimentalmente fueron precisamente estrías bajo incidencia oblicua [17]. Para la obtención de un patrón periódico de *nanopuntos* se tardó algo más de tiempo, reportándose por primera vez bajo incidencia normal sobre superficies de *GaSb* en el trabajo de *Facsko et al* [29].

En los últimos años se han publicado una gran cantidad de trabajos experimentales acerca de la producción de nanoestructuras y nanopatrones por *IBS*. Estos trabajos se pueden clasificar en dos grandes grupos: (a) por un lado aquellos que simplemente reportan la producción de patrones por *IBS*, y (b) los que realizan estudios sistemáticos de la dependencia de los patrones con algunas variables experimentales. En esta sección, lejos de pretender llevar a cabo una recopilación exhaustiva de la totalidad de resultados, intentaremos resumir los resultados más relevantes concernientes al grupo sobre materiales amorfos o amorfizables, donde la teoría de *Sigmund* [19, 20] es estrictamente aplicable. Estudiaremos cómo se ve modificada la evolución de la morfología cuando se alteran ciertos parámetros experimentales, con el fin de obtener algunas conclusiones que nos sirvan de base a la hora de comparar con los resultados teóricos. Veremos que, debido a la diversidad de parámetros y a la complejidad del proceso, los resultados serán muy

variados. Asimismo, nos centraremos en las características más relevantes de los procesos de erosión bajo la incorporación simultánea de metales, cuestión que nos atañe en esta memoria y en la que se han focalizado algunos grupos experimentales y teóricos en los últimos 5 años y que pretende ahondar en el entendimiento de los procesos involucrados en la formación de los diversos patrones reportados.

1.4.1 Patrones de puntos u hoyos sobre materiales amorfos/amorfizables

En contraste con la aparición de estrías, la formación de *nanopuntos* o *nanoagujeros* ocurre cuando se elimina la anisotropía creada al irradiar oblicuamente la muestra. Básicamente, hay dos formas de eliminar la anisotropía generada en los patrones de estrías: (a) irradiar la superficie con el haz situado en posición perpendicular a la muestra [29, 30] y (b) la rotación simultánea de la muestra bajo incidencia oblicua [31]. Estas estructuras pueden presentar tanto perfiles cónicos, sinusoidales como parabólicos caracterizados por una distribución uniforme de tamaños y un orden espacial de corto a medio alcance, confiriendo propiedades altamente interesantes para sus aplicaciones tecnológicas. De esta forma, el análisis por *TEM* puede proporcionar información útil respecto a la estructura de los patrones. En la figura 1.4 se presentan ejemplos de las diferentes topografías de patrones de *nanopuntos* obtenidas por *TEM*. En (a) se puede observar una morfología cónica de *nanopuntos* de *GaSb* bajo la irradiación iónica en incidencia normal [32]. Por otro lado, en (b) observamos una forma sinusoidal de puntos de *GaSb* cuando se irradia bajo $\theta = 75^\circ$ y rotación simultánea [32]. En ambos casos, se observa una capa amorfa de ~ 4 nm. Finalmente en (c) tenemos una superficie con *nanopuntos* de *Si* lenticulares producidos por la irradiación iónica bajo incidencia normal, y una capa amorfa $\sim 4-6$ nm [30, 33].

Aunque la primera observación de este tipo de patrones (*nanopuntos*) por *IBS* [29] es relativamente reciente, año 1999, diversos grupos se encuentran investigando en el campo a fin de entender los mecanismos que dan lugar a la formación de estos patrones. Desde entonces, se ha conseguido producir este tipo de patrones en diversos materiales: *GaSb* [29, 34-37], *InP* [31, 38], *InAs* [38], *InSb* [37], *Si* [30, 33, 39, 40] y *Ge* [40]. En un principio, estos resultados sugieren que el proceso de *IBS* es independiente de la naturaleza específica ion-blanco. Sin embargo, existen algunos estudios acerca de la cristalinidad del material [39] que ponen en evidencia la necesidad de un estudio más exhaustivo acerca de esta cuestión.

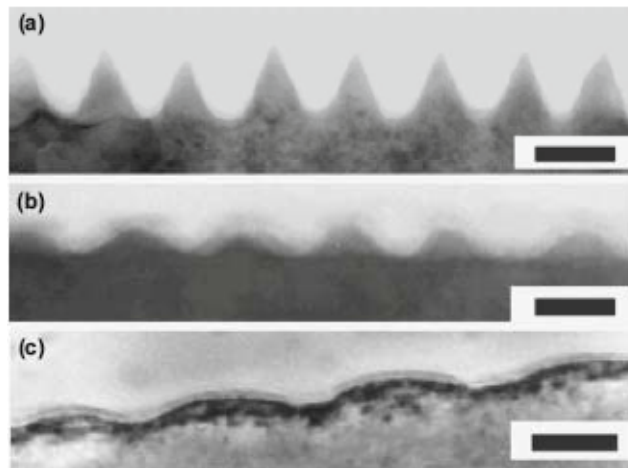


Figura 1.4: Imágenes en sección transversal por TEM (a) para patrones de puntos en GaSb obtenidos al irradiar con iones de Ar^+ a 0.5 keV y una dosis de $10^{19}\text{ iones cm}^{-2}$ bajo incidencia normal. (b) patrones de puntos de GaSb bajo la irradiación con iones de Ar^+ a 1.2 keV la misma dosis y un ángulo de 75° con rotación simultánea de la muestra. (c) patrones de puntos en Si con $1.2\text{ keV } Ar^+$ una dosis de $9 \times 10^{17}\text{ iones cm}^{-2}$ e incidencia normal. Las barras horizontales corresponden a 50 nm (a), 25 nm (b) y 30 nm (c) respectivamente.

En la mayoría de los estudios se muestra la dependencia de la longitud característica del patrón λ , junto con otros observables como la rugosidad y el orden espacial (para más información ver capítulo 2, sección AFM) en función de diferentes parámetros experimentales (energía, masa del ión, flujo, dosis y temperatura). La figura 1.5 pretende dar una idea acerca de estas magnitudes las cuales se discutirán a continuación para presentar el comportamiento con determinados parámetros experimentales.

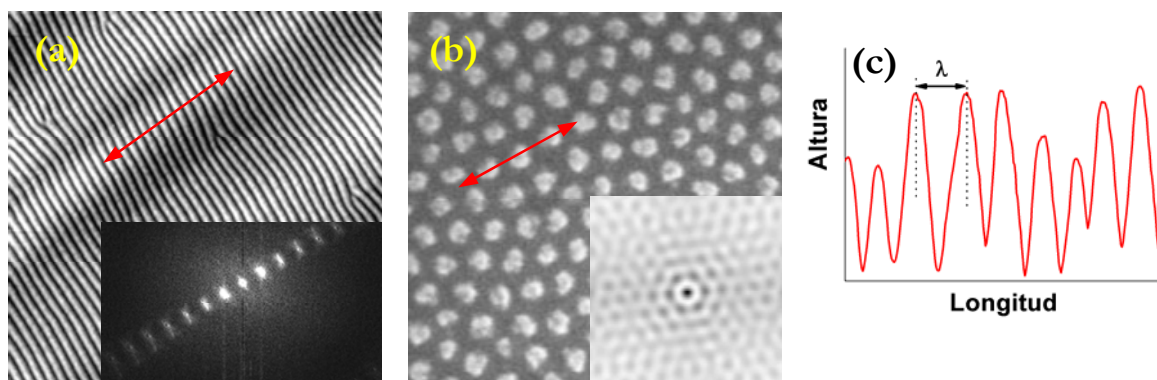


Figura 1.5: Imágenes de AFM experimentales para un patrón de (a) nanoestrías y (b) nanopuntos. Las imágenes insertadas hacen referencia al orden de los patrones a partir de la función de auto-correlación. (c) Perfil superficial de los patrones, según la dirección de la flecha roja, con el fin de representar la longitud característica de los patrones.

La figura 1.5 (a)-(b) muestra las imágenes de *AFM* experimentales para patrones de *nanoestrías* y *nanopuntos*, respectivamente, después de la irradiación con iones de Ar^+ sobre diferentes superficies. En un patrón de *nanoestrías* es intuitivo ver que la longitud característica del patrón λ está asociada con la distancia entre máximos de las ondulaciones (ver perfil de la fig. 1.5 (c), donde se indica λ). Mientras que en un patrón de *nanopuntos* λ representa la distancia más próxima entre patrones. Las imágenes insertadas en las figuras 1.5 (a) y (b) hacen referencia el orden de cada morfología. Para el patrón de *nanoestrías* se puede ver el orden a lo largo de la dirección perpendicular de los patrones, mientras que el patrón de *nanopuntos* muestra un orden hexagonal a corto alcance. La rugosidad de la morfología está asociada con las alturas de los patrones.

Dependencia con el tipo y energía de los iones

- *Tipo de ión:* Hasta la fecha, casi todos los experimentos publicados se han realizado con iones de Ar^+ , excepto un trabajo en el que se muestra la influencia de otros gases nobles como son el Ne^+ , Kr^+ y Xe^+ [41]. Los autores observaron que no existían diferencias apreciables en la evolución morfológica de la superficie bajo la irradiación con diferentes iones. Por lo que los resultados que se mostrarán a lo largo de los siguientes capítulos se centraron en la irradiación con iones de Ar^+ donde existe una mayor experiencia experimental.
- *Energía de los iones:* En el trabajo de *Facsko et al* [37] se obtienen resultados similares entre las superficies de *GaSb* e *InSb* cuando se estudia el efecto que tiene la energía en la formación de los patrones. Se observa un crecimiento sistemático de λ conforme aumenta la energía (ver fig. 1.6).

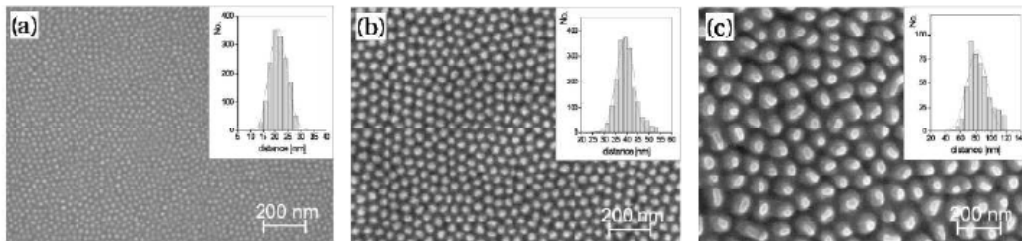


Figura 1.6: Imágenes SEM de patrones de *GaSb* inducidos con iones de Ar^+ a incidencia normal y diferentes energías: (a) 0.1 keV, (b) 0.5 keV y (c) 1.5 keV. Los nanopuntos se ordenan hexagonalmente, donde la longitud de onda depende de la energía cinética de los iones (todas las imágenes se encuentran a la misma escala). Las imágenes insertadas muestran la distribución de distancias a primeros vecinos. Tomada de *Facsko* [37].

Crecimiento de la longitud característica λ con el tiempo

El estudio de la evolución temporal del patrón es una de las observaciones más frecuentes en los experimentos. En la mayoría de trabajos se observa como λ aumenta con el tiempo hasta saturar [29, 30, 34, 42], es decir, la estructura está sometida a un proceso de ensanchamiento o *coarsening* hasta alcanzar un tamaño fijo. Sin embargo, la dinámica del proceso es bastante diferente según el tipo de material del blanco y el flujo iónico utilizado.

En superficies de *GaSb* [34, 36] e *InP* [31, 35] el régimen de saturación se alcanza a dosis relativamente más bajas (10^{18} iones/ cm^2) que para el caso de superficies de Si (10^{19} iones/ cm^2) [39]. En otro estudio sobre la misma superficie, donde se emplean semillas de Mo durante el proceso de *IBS*, se puede estimar que λ satura a una dosis de 7×10^{17} iones/ cm^2 [42].

Atendiendo a la velocidad de crecimiento de λ con el tiempo según $\lambda \sim t^n$, antes de alcanzarse la saturación, se han encontrado resultados similares entre las diferentes superficies. Es decir, valores desde $n = 0.2$ para el Si [30] a 0.14 para el GaSb [36] y 0.23 sobre InP [43].

Rugosidad superficial con el tiempo

La rugosidad superficial proporciona una medida de la amplitud o altura de los *nanopuntos* y del desorden en altura que muestran éstos. En el trabajo de *Bobek* [34] y *Xu* [36] en *GaSb*, se estudió la evolución temporal de la rugosidad w , observando dos regímenes de comportamiento. En una primera etapa la rugosidad w aumenta rápidamente con el tiempo, tras la cual se observa un crecimiento más lento hasta alcanzar, a continuación, la saturación. Este comportamiento es similar al encontrado en superficies de Si [30].

La primera región, y bajo un comportamiento similar, se observó un crecimiento de la rugosidad con el tiempo a partir de una ley de potencias $w \sim t^\beta$, obteniendo un β en el rango 0.7-0.9. Un valor de β cercano a 1, sugiere que la rugosidad en vez de seguir una ley de potencias, sigue un crecimiento exponencial en los primeros instantes de tiempo de erosión.

Orden espacial de los patrones y dependencia con el tiempo

Los patrones de *nanopuntos* suelen mostrar una simetría espacial hexagonal a corto alcance [29, 30]. Este análisis se lleva a cabo a través de la función de autocorrelación (como se explica en el capítulo 2, sección *AFM*).

De esta forma, *Bobek et al* [34] observaron que el grado de orden de los *nanopuntos* en superficies de *GaSb* aumenta apreciablemente con el tiempo de irradiación. Sin embargo, no fue hasta el estudio de *Ziberi* [40] y *Gago* [39] cuando se realizó un estudio cuantitativo de la dependencia del grado de orden con el tiempo. En ambos estudios sobre blancos de *Si* [39, 40] se encontró el mismo comportamiento del grado de orden con la dosis; es decir un aumento del orden con la dosis.

Evolución de los patrones de nanopuntos con el flujo

Uno de los parámetros más importantes a la hora de definir la dinámica de los patrones es el flujo iónico Φ , es decir el número de iones incidentes por unidad de área y tiempo. Este parámetro Φ , al ser proporcional a la velocidad de erosión superficial, tiene implicaciones tecnológicas en la eficiencia de los procesos de nanoestructuración. Además de lo mencionado, resulta esencial controlar Φ ya que juega un papel importante en los procesos de difusión. Este parámetro es el responsable de la difusión inducida por el bombardeo iónico frente a la difusión térmica activada por temperatura. De esta forma, el flujo tiene implicaciones tanto en la velocidad del proceso de erosión como en el mecanismo de difusión que gobierna la dinámica de los patrones.

A pesar de la importancia de este parámetro, en la literatura se han encontrado pocos trabajos experimentales que estudien su influencia en la dinámica de formación de los nanopatrones por *IBS*, y los que existen muestran resultados muy diferentes. Así, se han encontrado trabajos sobre superficies de *GaSb* [35, 37] e *InP* [35] a bajas temperaturas ($T \sim 273$ K) donde diferencias en Φ no dan lugar a cambios significativos en la longitud característica del patrón.

En el trabajo de *Qi et al.* [44] para el bombardeo de *Si* con Ar^+ se pone de manifiesto que son necesarios, al menos, flujos del orden de $100 \mu A/cm^2$ para la formación de *nanopuntos*. Igualmente, en el trabajo de *Tan y Wee* [43] en superficies de *InP* se requieren flujos de al menos $17.4 \mu A/cm^2$.

En otro estudio sobre superficies de *Si* [45], los autores proponen que para flujos menores que $220 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ domina la difusión por barreras de energía *Ehrlich-Schwoebel* (*ES*) [46, 47], mientras que a flujos altos el tamaño de los *nanopuntos* decrece a razón de $\sim 1/\Phi^{1/2}$. Sin embargo, se sabe que la irradiación iónica en superficies semiconductoras da lugar a la formación de una capa amorfa (ver fig. 1.4), que no es consistente, por tanto, con la formación de barreras *ES* que sólo es aplicable en superficies no amorfizables como metales.

Evolución de los patrones de nanopuntos con la temperatura

Como ya habíamos adelantado, en la evolución con el flujo, la temperatura *T* es otro de los parámetros importantes del proceso, ya que tiene implicaciones en los mecanismos que rigen el proceso de difusión. Sin embargo, es otro de los efectos poco estudiados en la literatura, quizás debido a las dificultades para cubrir un rango amplio de temperaturas. En concreto, sólo se han encontrado tres, realizados sobre diferentes materiales. Por lo que se ha elegido describirlos de forma separada:

- En el trabajo de *Facsko et al* [37] después de bombardear superficies de *GaSb* con Ar^+ a 0.5 keV para temperaturas comprendidas entre 213 y 333 K , no se observó cambios apreciables en la longitud característica del patrón con *T*.
- En el trabajo de *Frost et al* [35] se irradiaron superficies de *InP* con un ángulo de incidencia $\theta=30^\circ$ bajo rotación simultánea y *T* entre 268 y 335 K , encontrando un comportamiento bastante complejo: además de aumentar λ , cambia la simetría de los patrones de hexagonal a cuadrada.
- Por último, en el trabajo de *Gago et al* [48], en superficies de *Si* irradiadas con Ar^+ a 1.2 keV y *T* entre 300 y 700 K , se observó distintas regiones de comportamiento de λ con *T*: (a) hasta 425 K , λ permanece constante, (b) entre 425 - 525 K , λ decrece con *T*. (c) Mientras que a muy alta temperatura $T > 550 \text{ K}$ el patrón desaparece dando lugar a una superficie suavizada.

Este último comportamiento no se entiende bajo los modelos teóricos existentes [49], por lo que será necesario acudir a otros mecanismos que expliquen dicha observación. En este punto, señalaremos la importancia del estudio de *IBS* bajo la incorporación simultánea de metales, ya que este proceso parece jugar un papel muy importante en los mecanismos de formación y evolución de los patrones como veremos a continuación.

1.4.2 Influencia de la incorporación simultánea de metales durante el proceso de IBS

Dentro de la problemática encontrada por algunos autores [50] para la nanoestructuración por IBS de semiconductores mono-elementales y la diversidad de patrones obtenidos experimentalmente en diferentes materiales, en los últimos años se ha considerado los efectos de las impurezas presentes en la superficie, típicamente metales, durante el proceso de erosión para la formación efectiva de patrones.

Desde 1942 se conoce que la incorporación simultánea de impurezas (semillas) junto con el bombardeo iónico puede dar lugar a la formación efectiva de estructuras en blancos metálicos. Existen otros trabajos pioneros sobre la influencia de estas semillas en superficies metálicas, sugiriendo qué mecanismos pudieran verse involucrados en el proceso. Entre ellos habría que destacar los trabajos de *Wehner* y *Hajicek* [51] y *Begrambekov* [52]. En este último, se sugería que la concentración de impurezas en un punto de la superficie daba lugar a un aumento de la tensión superficial provocando la formación de protuberancias en ese punto de la superficie. Esta teoría es la más consistente con las observaciones experimentales más recientes que consideran la tensión como un efecto a considerar en los procesos de nanoestructuración. En los últimos 5 años, los diversos grupos que se encuentran investigando en este campo se han centrado en los procesos de nanoestructuración por IBS bajo la presencia de impurezas metálicas en blancos semiconductores. Estas impurezas que han aparecido a veces de forma inadvertida en niveles bajos, influyen significativamente en el desarrollo morfológico de la superficie [42]. En este trabajo, *Ozaydin et al* reportaron la necesidad del aporte impurezas de *Mo* para inducir de forma efectiva patrones de *nanopuntos* en superficies de *Si* aduciendo efectos de *sputtering preferencial* (ver fig. 1.7)

Desde entonces se han publicado diferentes trabajos, unos orientados hacia la correlación entre el contenido de metal y la morfología superficial [53-56], otros a la necesidad de la presencia impurezas metálicas para la formación de nanopatrones [57, 58] y algunos teóricos que muestran el papel que juega la erosión preferencial en la modulación composicional y topográfica de la superficie [59, 60]. Entre los diferentes trabajos experimentales, merece la pena resaltar el trabajo meticuloso de *Madi et al* [57] donde se muestra la ausencia de patrones en superficies de *Si* en un sistema “limpio” que no incorpora impurezas en su superficie para una determinada ventana de ángulos de incidencia. Entre los trabajos teóricos, destaca el de *Shenoy et*

al [60] donde se pone de manifiesto cómo a través del flujo se puede modular composicional y topográficamente la superficie irradiada de una aleación de dos componentes.

Por último, quisiera destacar que, desde la primera observación de la formación de patrones de *nanopuntos* por IBS en *GaSb* [29] y posteriormente en *Si* [30], se han venido celebrando diferentes Workshops enfocados al entendimiento de los procesos involucrados en la nanoestructuración espontánea sobre diferentes superficies por IBS, demostrando así la relevancia de la técnica de IBS para los procesos de nanoestructuración. Cuando se comenzó esta investigación, en el año 2004, aún no se tenía constancia de ningún trabajo que versara sobre la influencia de los metales en el proceso de formación de patrones en *Si* por IBS; publicándose casi de forma contemporánea el primer trabajo en el 2005 por *Ozaydin* y colaboradores. A partir de ese momento, y sobre todo en el último año, la influencia del aporte de impurezas sobre *Si* ha ganado una especial relevancia dando lugar a la publicación de diversos artículos científicos y un Workshop internacional en el cual se ha tratado, sobre todo, este tema.

Real-time x-ray studies of Mo-seeded Si nanodot formation during ion bombardment

“The formation of self-organized Si nanostructures induced by Mo seeding during normal incidence Ar⁺ ion bombardment at room temperature is reported. Silicon surfaces without Mo seeding develop only power-law roughness during 1000 eV ion bombardment at normal incidence...”

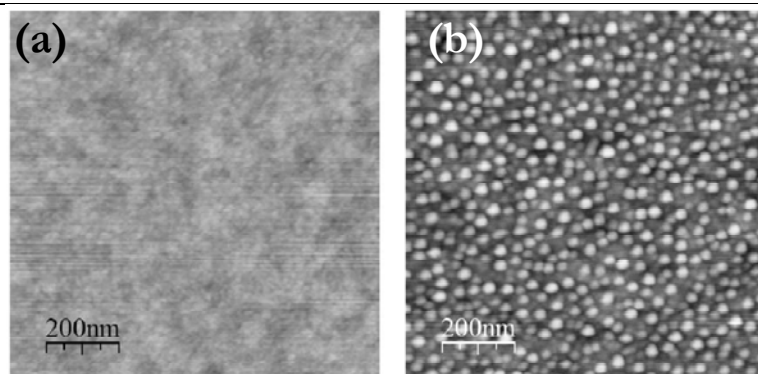


Figura 1.7: Imágenes de AFM de superficies de *Si* irradiadas a 1 keV (a) sin semillas de *Mo* y (b) con semillas de *Mo*, según [42]

1.5 Motivación

Este trabajo ha sido desarrollado en el Departamento de Superficies y Recubrimientos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) bajo la supervisión del Prof. Luis Vázquez y el Dr. R. Gago. Durante la última década, el grupo se ha dedicado a entender los fundamentos de la interacción ión-sólido aplicada tanto a procesos de crecimiento como de erosión, haciendo especial énfasis en los mecanismos que dan lugar a inestabilidades morfológicas inducidas por la irradiación con iones. En este contexto, gran parte de los esfuerzos realizados se han centrado en la erosión de superficies por haces de iones de baja energía (*IBS*) para generar nanoestructuras.

En concreto, este trabajo se ha centrado en los procesos de *IBS* realizados bajo incidencia normal debido, por una parte, a su mayor novedad, y por otra, al interés que han suscitado tanto experimental como teóricamente. Además, esta configuración, geoméricamente isotrópica, simplifica considerablemente las ecuaciones de los modelos teóricos que describen la evolución morfológica de las superficies. Por otro lado, dada la relevancia tecnológica del silicio, se ha planteado continuar las actividades del grupo en esta línea y profundizar en los procesos de irradiación de superficies en este material. Por todas estas razones, este trabajo de investigación pretende avanzar en el entendimiento de los mecanismos físicos involucrados en los procesos de nanoestructuración por *IBS* en el rango de baja ($< 1\text{keV}$). Al final de esta memoria se expondrá el estudio del daño por la irradiación iónica a medía energía (\sim decenas de keV).

Aunque el planteamiento inicial del trabajo fue la producción de patrones bajo distintos parámetros relevantes del proceso de erosión iónica (flujo, dosis, temperatura, etc.) con la idea de realizar una caracterización de los mismos para, posteriormente, intentar correlacionar los resultados experimentales con las predicciones de los modelos teóricos aprovechando la colaboración existente con el grupo teórico de R. Cuerno, M. Castro y J. Muñoz-García. Este planteamiento inicial se modificó aprovechando las condiciones del sistema de erosión utilizado, pasando a estudiar el proceso de nanoestructuración por *IBS* bajo la incorporación simultánea de metales.

a) Estudio de la correlación entre morfología e incorporación de metales por IBS

En primer lugar, para abordar este estudio, se planteó tanto el diseño como el montaje de un equipo de *IBS* de baja energía con una fuente de iones de cátodo frío (*ACC-IS*) dedicado exclusivamente a estudiar la formación de patrones por esta técnica. Este equipo permite la irradiación de superficies bajo diferentes geometrías (ver sección 2.1.2) así como diferentes condiciones del blanco (temperatura, etc.). Mencionar que esta tipo de fuentes no habían sido utilizadas previamente por ningún grupo, empleando usualmente una fuente *Kaufman*. Por lo que un primer paso consistió en la puesta a punto de la fuente *ACC-IS*, realizándose un estudio exhaustivo de las condiciones de operación. A continuación, se realizó un estudio sistemático para determinar bajo qué condiciones experimentales se consigue inducir eficientemente patrones en la superficie y cuáles influyen en el control de sus características (tamaño, longitud de onda del patrón, orden, etc.).

En el transcurso de los experimentos, se encontró que dependiendo del flujo y la dosis de iones, se inducían tanto patrones típicos de *nanopuntos* como una nueva morfología consistente en *nanoagujeros*. Esta novedosa morfología no había sido reportada experimentalmente hasta la fecha, aunque sí había sido predicha teóricamente [61] en base a cambios en la forma de la cascada de colisiones generada por el ion en el sólido. Sin embargo, este hallazgo no puede explicarse con los modelos teóricos existentes bajo condiciones experimentales de energía y ángulo fijos, obligando a replantear el trabajo a desarrollar y priorizar el estudio de los procesos que dan lugar a la formación de los *nanoagujeros* así como su transición a *nanopuntos*. De esta forma, se encontró que la fuente confería un aporte elevado de impurezas de *Fe* en la superficie del blanco provenientes de la erosión de los cátodos de la descarga, motivando la necesidad de realizar una caracterización química y composicional de las superficies irradiadas.

Posteriormente, basándose en los resultados obtenidos con la *ACC-IS* y con el fin de demostrar la generalidad de los resultados, se diseñó una configuración experimental ad hoc empleando un cañón *Kaufman* para la búsqueda intencionada de los *nanoagujeros*. Esta fuente, al ser las condiciones de descarga diferentes, no incorpora impurezas metálicas al haz extraído, lo que permite tener un mayor control sobre el aporte de los metales a partir de máscaras colocadas sobre la muestra. Así, el uso de distintas fuentes de iones y equipos experimentales ayudó a establecer la generalidad de los resultados.

b) *Dinámica temporal de patrones de nanopuntos en superficies de Si: Experimento y Teoría*

i. *Influencia del flujo en la dinámica de formación de nanopuntos en Si (001)*

Con el fin de realizar estudios sistemáticos sobre la producción de patrones por *IBS* y contrastarlos posteriormente con las predicciones teóricas, se realizó un estudio de la dinámica de formación de los *nanopuntos* bajo diferentes flujos en presencia de metales. Para ello, se utilizó la configuración experimental con la fuente *Kaufman*, ya que permite tener más controlado el aporte de metales sobre la superficie durante el proceso de erosión. Se escogió el flujo como variable porque es uno de los principales parámetros experimentales en los procesos de *IBS* y de los procesos que gobiernan la formación de patrones. Los resultados se contrastaron con el modelo teórico, más avanzado hasta la fecha, propuesto por *J. Muñoz-García et al* [62, 63].

ii. *Nanoestructuración de superficies de Si amorfo*

Un aspecto que también está siendo objeto de estudio reciente es la influencia de la morfología inicial del blanco irradiado en la formación y evolución de un patrón mediante *IBS* [64, 65]. Además de tener un evidente interés fundamental también tiene implicaciones tecnológicas ya que las superficies que se quieren nanoestructurar no siempre serán planas o con rugosidades superficiales en el nivel del angstrom. Por lo tanto, siguiendo la línea de realizar experimentos sistemáticos y aprovechando que el sistema experimental estaba dotado de la infraestructura necesaria para el depósito de capas mediante la técnica de *sputtering magnetron*; se abordó dicho estudio. Para ello, se prepararon capas de silicio amorfo (*a-Si*) con una rugosidad superficial controlada que permitiera estudiar las dinámicas de formación de los *nanopuntos* en estas superficies. Para poder realizar un estudio comparativo del crecimiento y la dinámica de las estructuras se realizaron simultáneamente las irradiaciones tanto en superficies inicialmente monocristalinas como amorfas. Aparte de las implicaciones tecnológicas, la formación de una capa amorfa en la superficie también tiene una importante conexión con los procesos de nanoestructuración por *IBS*. En los últimos años los distintos grupos teóricos que abordan la nanoestructuración superficial por *IBS* consideran que la capa amorfa puede jugar un papel importante en los procesos de formación de patrones [66, 67]. Un segundo estudio consistió en el papel que juega la rugosidad inicial del blanco en la evolución temporal de los patrones, ya que es necesaria generar una rugosidad inicial para inducir una inestabilidad morfológica y comenzar posteriormente el

proceso de formación de patrones. De esta forma, la rugosidad inicial puede jugar un papel importante tanto en los procesos de suavizado como en la formación de patrones por *IBS*.

En paralelo con este trabajo, diversos grupos han estudiado la influencia de la rugosidad inicial en el proceso de nanoestructuración por *IBS* [68, 69], encontrando que para superficies rugosas se requiere una dosis más baja para la formación de patrones. Este resultado, relacionado con la velocidad de la dinámica, tiene importantes implicaciones en el marco teórico así como interesantes aplicaciones tecnológicas, ya que a partir de sustratos rugosos se podría reducir el tiempo de procesado.

c) *Estudio de la amorfización en superficies de Si mediante implantación iónica*

La última parte de este trabajo de investigación se planteó para iniciar una nueva línea de trabajo mediante el uso de iones con energía en el rango de decenas o centenas de *keV*, en donde no existía una experiencia previa en el grupo. De esta forma, se pretendía extender las actividades existentes y abordar estudios complementarios en un mayor rango de energías. El acceso a la infraestructura necesaria para este trabajo se realizó gracias a la colaboración que el grupo mantiene con el *Centro de Investigaciones de Rossendorf (FZD)* en Dresden (Alemania) en donde realicé diversas estancias para el uso y aprendizaje de las técnicas experimentales necesarias. Para dar consistencia a la tesis, este trabajo se ha centrado en irradiaciones bajo incidencia normal, aunque es un hecho experimental conocido que bajo estas condiciones las irradiaciones con iones de media energía no inducen una nanoestructuración de la superficie. Por ello, el objetivo principal de este trabajo fue abordar los cambios estructurales (amorfización) producidos por la implantación iónica. Para ello, hemos focalizado nuestro interés en herramientas analíticas sensibles a la formación y propiedades de esta capa amorfa. Las técnicas de canalización de iones así como de microscopía electrónica de transmisión son las técnicas que se han venido utilizando para este fin. En nuestro caso, aparte de estas técnicas más convencionales, el trabajo se ha centrado en la caracterización por elipsometría espectroscópica (*SE*). El interés de la técnica de *SE* radica en su resolución (capaz de detectar cambios por debajo del *nm*), rapidez y carácter no destructivo. Por ello, se han realizado relevantes esfuerzos en el desarrollo y validación de los modelos que permiten ajustar los datos experimentales obtenidos por *SE*. Lamentablemente, la aplicación de la técnica *SE* a los estudios de baja energía ha estado limitada por la mencionada presencia de metales.

En este contexto, la realización de experimentos controlados con iones de media energía ha permitido cambiar, a voluntad, el espesor de la capa amorfa en un amplio rango y, de esta forma, poder ser detectada por diferentes técnicas. Para ello, se realizó un estudio sistemático de la influencia de variables experimentales como la energía y la dosis en los procesos de amorfización de superficies de silicio. Dentro de este trabajo, la formación de burbujas ó huecos creados por la acumulación de *Ar* en implantaciones realizadas a elevada dosis ofrece un interés adicional en este tipo de nanoestructuración, ya que la formación de burbujas se ha relacionado por otros grupos con el confinamiento de zonas cristalinas de *Si* que le confieren propiedades de fotoluminiscencia [70].

d) Esquema de la tesis

El trabajo de investigación, objeto de esta memoria, ha pretendido abordar la realización de experimentos sistemáticos de los procesos de irradiación de superficies de silicio a baja energía bajo la incorporación simultánea de metales. Para ello, ha sido necesario realizar experimentos usando diversos sistemas experimentales de preparación así como el uso de numerosas técnicas de caracterización. Este trabajo ha permitido obtener una visión más completa de las problemáticas encontradas, y abordadas, a lo largo de estos años.

El texto de esta tesis está dividido en 5 capítulos. En el capítulo 1 se han introducido los principales aspectos de los procesos de irradiación por *IBS*. En el capítulo 2, se describe el sistema experimental atendiendo a los diferentes métodos de irradiación por haces de iones utilizados, tanto a baja como a media energía, así como las diferentes técnicas de caracterización aplicadas. Los estudios de erosión a baja energía en superficies de *Si* bajo la incorporación simultánea de metales se presentan en los capítulos 3 y 4. En el capítulo 3 se expone la correlación entre morfología y contenido de metal, mientras que en el capítulo 4 se expondrán los resultados encontrados para la evolución morfológica de los patrones de *nanopuntos* bajo diferentes flujos iónicos y su dependencia con las condiciones iniciales del blanco. En el capítulo 5, se realizará una discusión global de los principales resultados y se presentarán las conclusiones obtenidas en este trabajo de investigación. Por último, en los anexos A y B se mostrará el estudio de la amorfización del *Si* mediante la implantación iónica a media energía junto con un breve repaso sobre los modelos teóricos existentes respectivamente.

1.6 Referencias

- [1] R.P. Feynman, "There's a plenty of a room at the bottom", *Caltech's Engineering and Science*, **23**, 1960,
- [2] N. Taniguchi, "On the Basic Concept of Nano-Technology", *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo*, Part II, Japan Society of Precision Engineering, 1974,
- [3] G. Binnig, C.F. Quate and C. Gerber, "ATOMIC FORCE MICROSCOPE", *Physical Review Letters*, **56** (9), 1986, p:930
- [4] G. Binnig and H. Rohrer, "Scanning tunneling microscopy - from birth to adolescence", *Reviews of Modern Physics*, **59** (3), 1987, p:615
- [5] G. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits", *Electronics*, **38**, 1965,
- [6] A.G. Cullis and L.T. Canham, "Visible-light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon", *Nature*, **353** (6342), 1991, p:335
- [7] K.D. Hirschman, L. Tsybeskov, S.P. Duttagupta and P.M. Fauchet, "Silicon-based visible light-emitting devices integrated into microelectronic circuits", *Nature*, **384** (6607), 1996, p:338
- [8] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo and F. Priolo, "Optical gain in silicon nanocrystals", *Nature*, **408** (6811), 2000, p:440
- [9] P. Ball, "Let there be light", *Nature*, **409** (6823), 2001, p:974
- [10] M.J. Madou, "Fundamentals of Microfabrication. The Science of Miniaturization", *CRC Press*, 2002,
- [11] A. Feigel, Z. Kotler and B. Sfez, "Scalable interference lithography alignment for fabrication of three-dimensional photonic crystals", *Optics Letters*, **27** (9), 2002, p:746
- [12] H. Chang, S.M. Iqbal, E.A. Stach, A.H. King, N.J. Zaluzec and R. Bashir, "Fabrication and characterization of solid-state nanopores using a field emission scanning electron microscope", *Applied Physics Letters*, **88** (10), 2006,
- [13] C.J. Lo, T. Aref and A. Bezryadin, "Fabrication of symmetric sub-5 nm nanopores using focused ion and electron beams", *Nanotechnology*, **17** (13), 2006, p:3264
- [14] D. Stein, J.L. Li and J.A. Golovchenko, "Ion-beam sculpting time scales", *Physical Review Letters*, **89** (27), 2002,
- [15] J.M. Albella, *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*. 2003: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [16] W.R. Grove, "On the electrochemical polarity of gases", *Phil Trans R Soc B*, **142**, 1852,
- [17] M. Navez, D. Chaperot and C. Sella, "Microscopie électronique - etude de l'attaque du verre par bombardement ionique", *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L'Academie Des Sciences*, **254** (2), 1962, p:240
- [18] R.M. Bradley and J.M.E. Harper, "Theory of ripple topography induced by ion-bombardment", *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, **6** (4), 1988, p:2390
- [19] P. Sigmund, "Theory of sputtering .i. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets", *Physical Review*, **184** (2), 1969, p:383
- [20] P. Sigmund, "Mechanism of surface micro-roughening by ion-bombardment", *Journal of Materials Science*, **8** (11), 1973, p:1545
- [21] J. Stangl, V. Holy and G. Bauer, "Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures", *Reviews of Modern Physics*, **76**, 2004, p:725
- [22] F. Zaera, "The surface chemistry of catalysis: new challenges ahead", *Surface Science*, **500** (1-3), 2002, p:947
- [23] S.Q. Wei, B.Q. Li, T. Fujimoto and I. Kojima, "Surface morphological modification of Pt thin films induced by growth temperature", *Physical Review B*, **58** (7), 1998, p:3605
- [24] H.H. Andersen and H.L. Bay, *Sputtering by particle bombardment*, B. R., Editor. 1981, Springer: Berlin. p. 145.
- [25] M.J. Witcomb, "Development of ion-bombardment surface-structures on stainless-steel", *Journal of Materials Science*, **9** (4), 1974, p:551

- [26] H. Oechsner, "Sputtering - review of some recent experimental and theoretical aspects", *Applied Physics*, **8** (3), 1975, p:185
- [27] M. Rost and J. Krug, "Anisotropic kuramoto-sivashinsky equation for surface growth and erosion", *Physical Review Letters*, **75** (21), 1995, p:3894
- [28] U. Valbusa, C. Boragno and F.B. de Mongeot, "Nanostructuring surfaces by ion sputtering", *Journal of Physics-Condensed Matter*, **14** (35), 2002, p:8153
- [29] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdt, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt and H.L. Hartnagel, "Formation of ordered nanoscale semiconductor dots by ion sputtering", *Science*, **285** (5433), 1999, p:1551
- [30] R. Gago, L. Vazquez, R. Cuerno, M. Varela, C. Ballesteros and J.M. Albella, "Production of ordered silicon nanocrystals by low-energy ion sputtering", *Applied Physics Letters*, **78** (21), 2001, p:3316
- [31] F. Frost, A. Schindler and F. Bigl, "Roughness evolution of ion sputtered rotating InP surfaces: Pattern formation and scaling laws", *Physical Review Letters*, **85** (19), 2000, p:4116
- [32] F. Frost, R. Fechner, D. Flamm, B. Ziberi, W. Frank and A. Schindler, "Ion beam assisted smoothing of optical surfaces", *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, **78** (5), 2004, p:651
- [33] R. Gago, L. Vazquez, R. Cuerno, M. Varela, C. Ballesteros and J.M. Albella, "Nanopatterning of silicon surfaces by low-energy ion-beam sputtering: dependence on the angle of ion incidence", *Nanotechnology*, **13** (3), 2002, p:304
- [34] T. Bobek, S. Facsko, H. Kurz, T. Dekorsy, M. Xu and C. Teichert, "Temporal evolution of dot patterns during ion sputtering", *Physical Review B*, **68** (8), 2003,
- [35] F. Frost and B. Rauschenbach, "Nanostructuring of solid surfaces by ion-beam erosion", *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, **77**, 2003, p:1
- [36] M. Xu and C. Teichert, "How do nanoislands induced by ion sputtering evolve during the early stage of growth?", *Journal of Applied Physics*, **96** (4), 2004, p:2244
- [37] S. Facsko, H. Kurz and T. Dekorsy, "Energy dependence of quantum dot formation by ion sputtering", *Physical Review B*, **63** (16), 2001,
- [38] F. Frost, B. Ziberi, T. Hoche and B. Rauschenbach, "The shape and ordering of self-organized nanostructures by ion sputtering", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **216**, 2004, p:9
- [39] R. Gago, L. Vazquez, O. Plantevin, T.H. Metzger, J. Munoz-Garcia, R. Cuerno and M. Castro, "Order enhancement and coarsening of self-organized silicon nanodot patterns induced by ion-beam sputtering", *Applied Physics Letters*, **89** (23), 2006,
- [40] B. Ziberi, F. Frost, B. Rauschenbach and T. Hoche, "Highly ordered self-organized dot patterns on Si surfaces by low-energy ion-beam erosion", *Applied Physics Letters*, **87** (3), 2005,
- [41] B. Ziberi, F. Frost and B. Rauschenbach, "Self-organized dot patterns on Si surfaces during noble gas ion beam erosion", *Surface Science*, **600** (18), 2006, p:3757
- [42] G. Ozaydin, A.S. Ozcan, Y.Y. Wang, K.F. Ludwig, H. Zhou, R.L. Headrick and D.P. Siddons, "Real-time x-ray studies of Mo-seeded Si nanodot formation during ion bombardment", *Applied Physics Letters*, **87** (16), 2005,
- [43] S.K. Tan and A.T.S. Wee, "Self-organized nanodot formation on InP(100) by argon ion sputtering at normal incidence", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **24** (3), 2006, p:1444
- [44] L.J. Qi, L. Li, W.Q. Li, X.J. Yang, C.X. Gu and M. Lu, "Surface morphology evolution of Si(110) by ion sputtering as a function of sample temperature", *Chinese Physics*, **14** (8), 2005, p:1626
- [45] W.B. Fan, W.Q. Li, L.J. Qi, H.T. Sun, J. Luo, Y.Y. Zhao and M. Lu, "On the role of ion flux in nanostructuring by ion sputter erosion", *Nanotechnology*, **16** (9), 2005, p:1526
- [46] G. Ehrlich and F.G. Hudda, "Atomic view of surface self-diffusion - tungsten on tungsten", *Journal of Chemical Physics*, **44** (3), 1966, p:1039
- [47] Schwoebe.Rl and E.J. Shipsey, "Step motion on crystal surfaces", *Journal of Applied Physics*, **37** (10), 1966, p:3682
- [48] R. Gago, L. Vazquez, O. Plantevin, J.A. Sanchez-Garcia, M. Varela, M.C. Ballesteros, J.M. Albella and T.H. Metzger, "Temperature influence on the production of nanodot patterns by ion beam sputtering of Si(001)", *Physical Review B*, **73**, 2006,

- [49] M.A. Makeev, R. Cuerno and A.L. Barabasi, "Morphology of ion-sputtered surfaces", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **197** (3-4), 2002, p:185
- [50] A. Cuenat and M.J. Aziz, "Spontaneous pattern formation from focused and unfocused ion beam irradiation", *Current Issues in Heteroepitaxial Growth-Stress Relaxation and Self-Assembly*, **696**, 2002, p:31
- [51] G.K. Wehner and D.J. Hajicek, *Journal of Applied Physics*, **42**, 1970,
- [52] L.B. Begrambekov, A.M. Zakharov and V.G. Telkovsky, "Peculiarities and mechanism of the cone growth under ion bombardment", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **115** (1-4), 1996, p:456
- [53] J.A. Sanchez-Garcia, R. Gago, R. Caillard, A. Redondo-Cubero, J.A. Martin-Gago, F.J. Palomares, M. Fernandez and L. Vazquez, "Production of nanohole/nanodot patterns on Si(001) by ion beam sputtering with simultaneous metal incorporation", *Journal of Physics-Condensed Matter*, **21** (22), 2009,
- [54] J.A. Sanchez-Garcia, L. Vazquez, R. Gago, A. Redondo-Cubero, J.M. Albella and Z. Czigany, "Tuning the surface morphology in self-organized ion beam nanopatterning of Si(001) via metal incorporation: from holes to dots", *Nanotechnology*, **19** (35), 2008,
- [55] H. Hofsass and K. Zhang, "Surfactant sputtering", *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, **92** (3), 2008, p:517
- [56] S. Macko, F. Frost, B. Ziberi, D.F. Forster and T. Michely, "Is keV ion-induced pattern formation on Si(001) caused by metal impurities?", *Nanotechnology*, **21** (8), 2010, p:85301
- [57] C.S. Madi, H.B. George and M.J. Aziz, "Linear stability and instability patterns in ion-sputtered silicon", *Journal of Physics-Condensed Matter*, **21** (22), 2009,
- [58] G. Ozaydin-Ince and K.F. Ludwig, "In situ x-ray studies of native and Mo-seeded surface nanostructuring during ion bombardment of Si(100)", *Journal of Physics-Condensed Matter*, **21** (22), 2009,
- [59] R. Kree, T. Yasserli and A.K. Hartmann, "Surfactant Sputtering: Theory of a new method of surface nanostructuring by ion beams", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **267** (8-9), 2009, p:1403
- [60] V.B. Shenoy, W.L. Chan and E. Chason, "Compositionally modulated ripples induced by sputtering of alloy surfaces", *Phys Rev Lett*, **98** (25), 2007, p:256101
- [61] B. Kahng, H. Jeong and A.L. Barabasi, "Quantum dot and hole formation in sputter erosion", *Applied Physics Letters*, **78** (6), 2001, p:805
- [62] J. Munoz-Garcia, M. Castro and R. Cuerno, "Nonlinear ripple dynamics on amorphous surfaces patterned by ion beam sputtering", *Phys Rev Lett*, **96** (8), 2006, p:086101
- [63] J. Munoz-Garcia, R. Cuerno and M. Castro, "Coupling of morphology to surface transport in ion-beam irradiated surfaces: Oblique incidence", *Physical Review B*, **78** (20), 2008,
- [64] D. Ghose, "Ion beam sputtering induced nanostructuring of polycrystalline metal films", *Journal of Physics-Condensed Matter*, **21** (22), 2009,
- [65] A. Keller, A. Biermanns, G. Carbone, J. Grenzer, S. Facsko, O. Plantevin, R. Gago and T.H. Metzger, "Transition from smoothing to roughening of ion-eroded GaSb surfaces", *Applied Physics Letters*, **94** (19), 2009,
- [66] S.G. Mayr, "The role of ion irradiation induced viscous flow in thin film structuring: Hard matter going soft", *Advances in Solid State Physics* **45**, **45**, 2005, p:327
- [67] E. Chason, T.M. Mayer, B.K. Kellerman, D.T. McIlroy and A.J. Howard, "Roughening instability and evolution of the ge(001) surface during ion sputtering", *Physical Review Letters*, **72** (19), 1994, p:3040
- [68] P. Karmakar, S.A. Mollick, D. Ghose and A. Chakrabarti, "Role of initial surface roughness on ion induced surface morphology", *Applied Physics Letters*, **93** (10), 2008,
- [69] A. Toma, D. Chiappe, B.S. Batic, M. Godec, M. Jenko and F.B. de Mongeot, "Erosive versus shadowing instabilities in the self-organized ion patterning of polycrystalline metal films", *Physical Review B*, **78** (15), 2008,
- [70] T.K. Chini, D.P. Datta, U. Luchhesi and A. Mucklich, "Photoluminescence from Si: Effect of ripple microstructures induced by argon ion irradiation", *Surface & Coatings Technology*, **203** (17-18), 2009, p:2690

CAPÍTULO 2

Técnicas Experimentales

A lo largo de este capítulo se realizará una descripción de los diferentes equipos y blancos utilizados para el bombardeo iónico (sección 2.1) así como de los métodos de caracterización (sección 2.2) utilizados para el análisis morfológico, composicional, químico y estructural de las muestras irradiadas. La mayoría de las técnicas que se han utilizado en este trabajo para caracterizar dichas superficies son estándar actualmente y su metodología está bien implantada, de modo que el capítulo está enfocado a dar una breve introducción de los principios fundamentales de cada una de ellas, y sólo profundiza en aquellos aspectos del análisis necesarios para una mejor comprensión de los resultados discutidos en capítulos posteriores.

2.1 Sistema Experimental

Los sistemas de irradiación por haces de iones utilizados en este trabajo se pueden desglosar en estaciones de laboratorio de baja energía para experimentos de erosión (IBS) e instalaciones de media escala para el uso de iones con mayor energía (implantadores). Los parámetros variables en este tipo de procesos son el tipo de ión, la densidad de corriente, la energía de bombardeo, el ángulo de incidencia con respecto a la normal del blanco, la divergencia del haz, la dosis final, la temperatura del blanco, las características del blanco y, como se pone en evidencia en esta memoria, las peculiaridades del método para generar los iones de una descarga eléctrica (plasma). Los experimentos de IBS se han realizado combinando equipos existentes en el ICM (CSIC) y en el CMAM (UAM) (ver figura 2.1). Estas instalaciones están constituidas básicamente por una campana de alto vacío donde se monta un cañón de iones y un sistema de sujeción de muestras. Ambos equipos

están equipados con diferentes tipos de cañones y sistemas de portamuestras, posibilitando estudios comparativos y ampliando el rango de posibles experimentos. En particular, el sistema del ICMM está equipado con una fuente de iones de cátodo frío alternado (“*alternating cold cathode ion source*” o ACC-IS), mientras que el sistema del CMAM tiene un cañón tipo Kaufman de cátodo caliente más convencional. A su vez, el sistema del CMAM dispone de herramientas de crecimiento de láminas delgadas por pulverización catódica.



Figura 2.1: Fotografías de los equipos experimentales de baja energía (IBS) utilizados en este trabajo. Fila superior: sistema experimental en el ICMM-CSIC equipado con una fuente de iones ACC-IS. Fila inferior: sistema utilizado en el CMAM-UAM con una fuente de iones tipo Kaufman.

Por otro lado, los experimentos de implantación del Anexo A se han realizado a través de una colaboración con el Centro de Investigaciones de Dresden-Rossendorf (FZD) en Dresden (Alemania). Este Centro está catalogado como gran instalación a nivel europeo, cubriendo todo tipo de aplicaciones de haces de iones en la Ciencia de Materiales. Dentro de esta colaboración, he realizado varias estancias predoctorales para el aprendizaje y uso de la técnica.

2.1.1 Descripción de los blancos de silicio irradiados

Las irradiaciones descritas en esta memoria se realizaron sobre diferentes blancos de silicio (Si) con tamaños típicos de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Estos blancos se obtuvieron cortando obleas comerciales de 3" de diámetro de Si monocristalino con orientación (100) y diferentes características eléctricas (tipo de dopajes, resistividad, etc.). En todos los experimentos de irradiación de baja energía ($\leq 1 \text{ keV}$) se utilizaron obleas pulidas por una sola cara. Sin embargo, para los experimentos de implantación iónica se usaron blancos de Si pulidos por ambas caras. El uso de blancos comerciales con una baja rugosidad superficial ($< 0.2 \text{ nm}$) permite realizar estudios controlados y reproducibles en cuanto a las condiciones iniciales. En general, se han usado obleas dopadas con una baja resistividad para minimizar la acumulación de carga en el blanco ($< 1 \text{ } \Omega\text{cm}$).

Por otro lado, para estudiar el efecto de una pre-amorfización de la superficie y el efecto de la rugosidad inicial w en la evolución morfológica durante IBS (capítulo 4) se utilizaron láminas delgadas de Si amorfo (*a-Si*) crecidas sobre sustratos de Si(100). Estas láminas se prepararon mediante la técnica de pulverización catódica magnetrón con una excitación de corriente continua (DC) en el sistema de crecimiento y erosión disponible en el CMAM (ver sección 2.1.2). El proceso de crecimiento se realizó a temperatura ambiente para la obtención de recubrimientos amorfos. Los blancos *a-Si/Si(001)* utilizados consistieron en una capa de *a-Si* de $\sim 1 \text{ } \mu\text{m}$ de espesor, para posibilitar su ulterior erosión prolongada sin que se alcance la intercara con el sustrato cristalino. La estructura amorfa de las capas de *a-Si* crecidas fue verificada mediante medidas "ex-situ" con la técnica de elipsometría espectroscópica (SE). La rugosidad de las capas se controló mediante el ritmo de crecimiento, dando lugar a superficies con baja rugosidad ($w \sim 0.2\text{-}0.3 \text{ nm}$) o capas rugosas/granulares ($w \sim 1.4\text{-}1.7 \text{ nm}$) a partir de potencias de plasma bajas (25 W) y altas (100 W), respectivamente. Las velocidades de crecimiento de *a-Si*

correspondieron a 1.5 nm/min y 6 nm/min para potencias de crecimiento de 25 W y 100 W , respectivamente.

Previamente al procesado de los blancos se realizó una limpieza de los mismos. El método empleado para eliminar posibles contaminantes grasos o partículas presentes en la superficie de los sustratos antes de ser bombardeados consistió en la inmersión sucesiva de éstos en acetona y etanol, en este orden, durante un tiempo aproximado de 10 min en cada líquido y aplicando al mismo tiempo un baño de ultrasonidos.

2.1.2 Descripción del sistema de sujeción de blancos

Para las irradiaciones de baja energía (IBS), los blancos de Si, tanto monocristalinos como amorfos, fueron instalados en un porta-muestras colocado a una distancia determinada de la fuente de iones, típicamente entre 10 y 20 cm. Los blancos se sujetaron al porta-muestras mediante la utilización de máscaras metálicas de *Fe* o *Mo*, tal como se muestra en la figura 2.2. Estas máscaras consisten en una placa de 1 mm de espesor con un agujero central circular de diferentes diámetros. El objetivo de este sistema de fijación es sujetar el blanco y, a su vez, cubrir parcialmente la superficie para evaluar posteriormente la cantidad de material erosionado (ver sección 2.2.2). Esta información nos permitirá verificar tanto la homogeneidad del haz de iones, como la dosis final acumulada durante el experimento. Por otro lado, en las muestras de alta energía se utilizaron flejes de Fe para la sujeción de las muestras.

Tal y como se mostrará en el capítulo 4, el uso de la máscara metálica tiene una función adicional, ya que dependiendo del diámetro y del material utilizado puede implicar la incorporación de impurezas metálicas durante la irradiación. Estas impurezas pueden influir en la evolución morfológica, y por ello se realizaron experimentos variando el diámetro interior de la máscara, así como la naturaleza de las mismas (*Fe* y *Mo*). Se utilizaron dos tipos de porta-muestras diferentes según el sistema utilizado:

- ⇒ El equipo del ICMM está equipado con un sistema de giro de 360° y una traslación XYZ (figura 2.3). Esta configuración permite tanto ajustar las posiciones longitudinal y lateral del blanco con respecto a la fuente ACC-IS como estimar la divergencia del haz, además de poder variar el ángulo de incidencia de los iones. Esta configuración corresponde a los experimentos del

capítulo III. Para el efecto de la temperatura, estudiado en dicho capítulo, se utilizaron dos tipos de sistemas: Un sistema de refrigeración para $T < 300\text{ K}$, y un sistema de calentamiento para $T > 330\text{ K}$.

⇒ Por otro lado, el porta-muestras del CMAM permite igualmente un giro de 360° para variar el ángulo de incidencia pero, a su vez, posibilita la rotación azimutal simultáneamente durante la irradiación (figura 2.3). Esta característica conduce a una mayor uniformidad en el bombardeo de los blancos, eliminando posibles in-homogeneidades en el haz y disminuyendo el posible impacto de la divergencia.

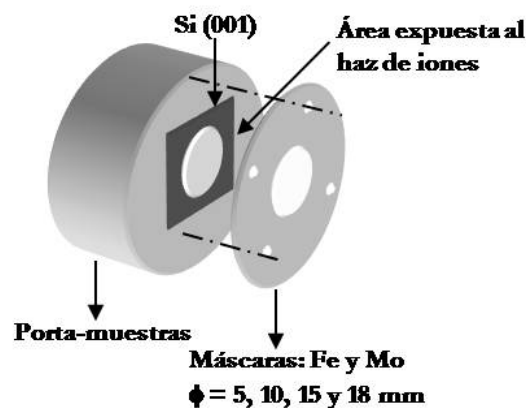


Figura 2.2: Esquema del sistema de sujeción de blancos en los experimentos de IBS.

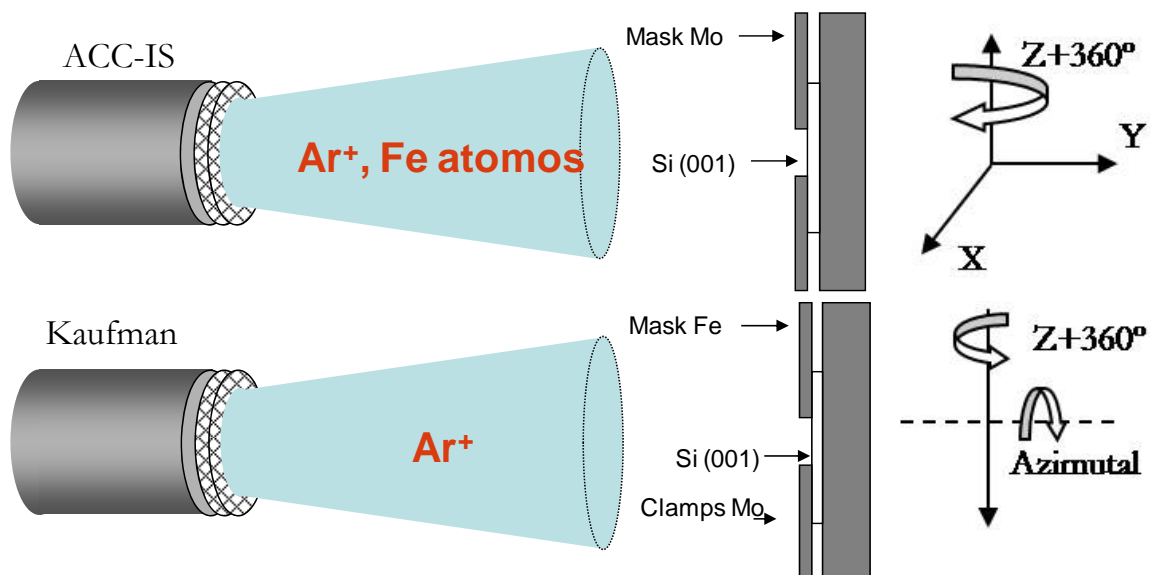


Figura 2.3: Esquema de la configuración experimental utilizada para la erosión por haces de iones (IBS), indicando las posibilidades de movimiento disponibles en ICMM, con fuente ACC-IS: XYZ+360°, y en el CMAM, con fuente Kaufman: Z+360°+Azimutal.

Ambos sistemas disponen de una copa de Faraday para ajustar la corriente iónica previamente a la irradiación. Esta copa está instalada de tal forma que durante este ajuste la muestra no se expone al haz. Este proceso, que se describe con más detalle en la sección 2.1.3, permite calibrar la estabilidad del sistema.

2.1.3 Fuentes de iones para la irradiación a baja energía

La generación de los iones se realiza mediante una descarga eléctrica o plasma dentro de la fuente. En esta descarga se produce la ionización de las moléculas del gas de proceso (Ar), siendo posteriormente extraídas y aceleradas hasta el blanco mediante un campo eléctrico generado al aplicar un voltaje a una/s rejilla/s de extracción. A continuación se describen los fundamentos de cada una de las fuentes utilizadas, diferenciándose en el método de generación del plasma. También se presenta un estudio de la corriente de extracción (densidad de corriente y divergencia del haz) en función de los parámetros de operación. Esta calibración es relevante para realizar experimentos controlados y sistemáticos.

En algunos casos, a la salida del cañón se coloca un filamento neutralizador con el objetivo de equilibrar la carga positiva del haz de iones mediante un aporte adicional de electrones, lo que no supone la neutralización de los iones. Con ello se evitan efectos de carga en la muestra y el aumento de la divergencia del haz por repulsión entre los iones. Los efectos de carga son especialmente críticos en blancos aislantes, ya que se forma un potencial positivo que apantalla los iones que llegan a la superficie. Por otro lado, el ensanchamiento del haz debido a la óptica del cañón (sistema de extracción mediante rejillas) es crítico a energías bajas (>300 eV). En este trabajo se ha operado sin neutralizador, puesto que los blancos de Si están altamente dopados y la energía utilizada es relativamente elevada (1 keV).

2.1.3.1 Fuente de Iones de Cátodo Caliente (Kaufman):

La fuente Kaufman (figura 2.4) consta de un ánodo cilíndrico en donde se genera la descarga. Para ello, en el interior del ánodo se instala un filamento de wolframio que actúa como cátodo. Mediante la aplicación de una tensión alterna de unos pocos voltios se produce el calentamiento del cátodo y se obtiene una emisión termoiónica de electrones que son atraídos hacia el ánodo por el potencial positivo. Este voltaje es relativamente bajo, típicamente entre 40 y 60 V, para evitar ionizaciones múltiples de las moléculas del gas y obtener un haz monoenergético,

así como para minimizar el deterioro del sistema. En su recorrido, los electrones colisionan e ionizan parte del gas introducido en la cámara de descarga, alrededor de la cual se encuentran varios imanes cilíndricos que aumentan el camino recorrido por los electrones y, por lo tanto, la eficiencia de ionización del sistema. Así, los iones son generados en un plasma que está aproximadamente al potencial del ánodo (ver figura 2.5). Este tipo de fuentes trabajan a una presión típica de 2×10^{-4} a 4×10^{-4} mbar.

Para la extracción, el ánodo se eleva a un voltaje V_B con respecto a tierra. Una vez generados los iones, se utilizan dos rejillas de extracción, típicamente de carbono o molibdeno, debido a su baja eficiencia de erosión, que pueden ser de diferente diámetro en función de la aplicación. En este caso, la fuente dispone de rejillas de molibdeno de 3 cm de diámetro. Ambas rejillas deben tener los orificios perfectamente alineados para lograr una extracción eficiente. La primera de ellas (rejilla de apantallamiento) se encuentra a potencial flotante y similar al potencial del cátodo. Si la dimensión de sus orificios es inferior a la longitud de Debye, la rejilla aparece como una superficie a potencial constante que sirve de apantallamiento por lo que el plasma queda confinado en la cámara de descarga [1]. Aún así, parte de los iones, cuya densidad es mayor en las proximidades de la región cercana a la rejilla de apantallamiento, son extraídos de la cámara de descarga y acelerados por el potencial negativo con respecto a tierra mediante la rejilla exterior o de aceleración (voltaje de aceleración o V_A). De este modo cada uno de los orificios contribuye al haz de iones.

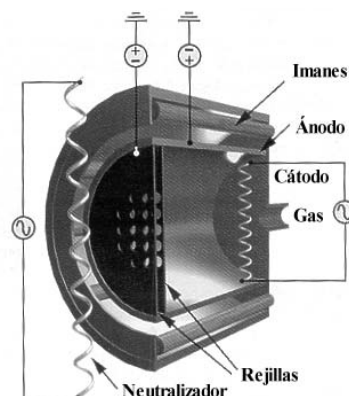


Figura 2.4: Esquema de un cañón de iones tipo Kaufman.

En la figura 2.5 se muestra un esquema de la variación del potencial en función de la posición a lo largo del eje del sistema [1]. La polarización positiva del ánodo con respecto a tierra (voltaje de haz o V_B) determina la energía de los iones (qV_B). El haz de iones extraído de la fuente se puede considerar como un plasma a potencial positivo cercano a tierra. La caída de potencial que sufren los iones hasta la rejilla aceleradora está dado por el voltaje total ($V_t=V_A+V_B$), del cual depende la corriente máxima de iones extraíble I_B . Según la ley de Child [2], la corriente viene dada por la expresión:

$$I_B \propto V_t^{3/2} \quad (2.1)$$

El valor óptimo de V_A se fija a un 10-15% de V_B , ya que es el mínimo necesario para evitar un flujo de electrones en sentido contrario y el bombardeo de iones de baja energía contra la rejilla aceleradora. Estos fenómenos producen una sobreestimación de la corriente del haz y la contaminación del haz de iones con el material de la rejilla, respectivamente.

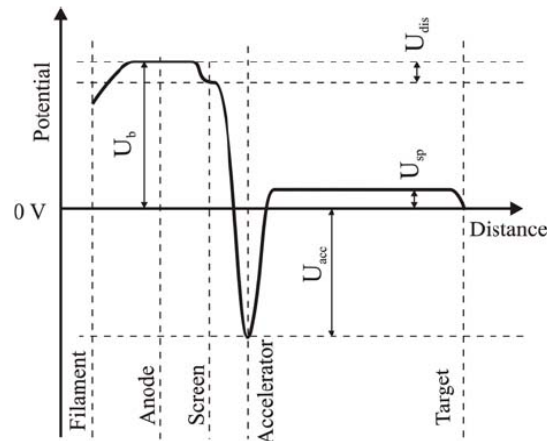


Figura 2.5: Variación típica del potencial eléctrico con la distancia, a lo largo de las diferentes partes de la fuente de iones hasta la muestra [3].

2.1.3.2 Fuente de Iones de Cátodo Frío Alternado (ACC-IS)

La fuente *ACC-IS* (figura 2.6) utilizada en el *ICMM* tiene 4 cm de diámetro de haz. Esta fuente fue desarrollada por la compañía *JENION* [4] en el año 1998. Al igual que otras fuentes de iones, la *ACC-IS* permite controlar directa e independientemente la energía, con un voltaje de haz en el rango de 20-1000 V y una corriente de extracción de los iones de 1-20 mA. Ambos parámetros definen conjuntamente la divergencia del haz. Una de las ventajas de las fuentes de cátodo frío es que la descarga no precisa de un filamento de ignición, con lo cual pueden

utilizarse además de gases inertes, sustancias reactivas como O_2 , hidrocarburos, flúor (cloro) carburos, halógenos, etc.

La *ACC-IS* trabaja en un rango de presiones entre 2×10^{-4} y 5×10^{-4} mbar. El plasma se forma en el interior de una cámara de descarga tipo “*Penning*”, la cual consiste en un cilindro hueco que actúa como ánodo y en cuyo interior se encuentra un sistema de dos cátodos aislados que actúan alternadamente, pudiendo trabajar en modo continuo (DC) o pulsado. Un fuerte campo magnético axial de $0.1-1$ T confina los electrones dentro del ánodo y los mantiene oscilando entre los cátodos. Esto proporciona un alto grado de ionización del gas. En la *ACC-IS*, la excitación de los cátodos se produce mediante una fuente pulsada de media frecuencia 50 kHz y un ciclo de trabajo del 50%.

La corriente iónica es la misma en los cátodos que en el ánodo por lo que, consecuentemente, la densidad de corriente es mayor en las regiones cercanas a los cátodos ya que se dispone de un área menor. La descarga de cátodo frío depende de la emisión de electrones secundarios, en la que influyen tanto el material de los cátodos (en este trabajo, son de Fe) como el gas utilizado. Una vez generados los iones, se usan dos rejillas de grafito para extraerlos del plasma y formar el haz incidente. Esta fuente necesita de un mantenimiento periódico debido al recubrimiento de los elementos cerámicos por la erosión de los cátodos. Por otro lado, la erosión de los cátodos da lugar a una contaminación del blanco con átomos del material de los mismos, generalmente hierro. Obviamente, la cantidad de átomos metálicos depende de la potencia de descarga utilizada en la ionización. Estas impurezas, a priori indeseadas, se usarán como un parámetro adicional, controlado indirectamente, durante las irradiaciones.

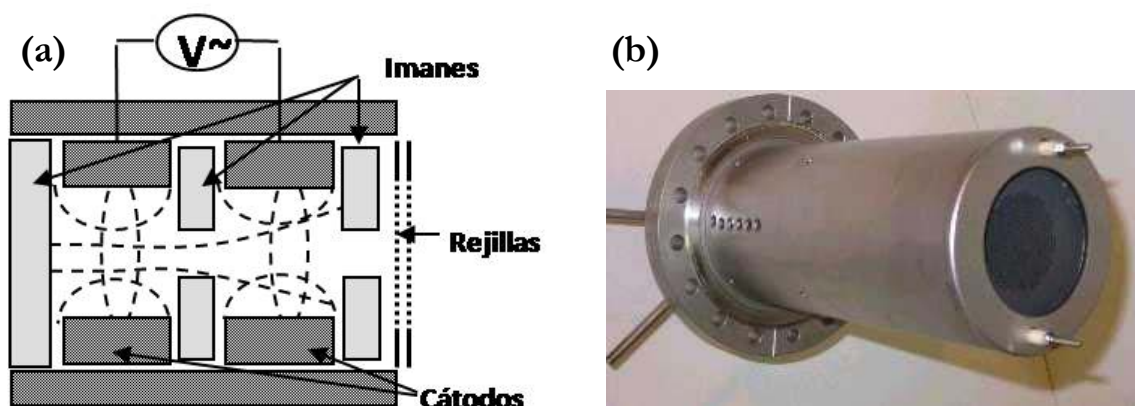


Figura 2.6: Esquema (a) e imagen (b) de la fuente de iones de cátodo frío (*ACC-IS*).

Cantidad de átomos de Fe extraídos de la fuente ACC-IS

Para la caracterización del número de átomos de *Fe* extraídos de la fuente se llevó a cabo el siguiente experimento. Se colocaron sustratos de Si frente a la fuente de iones a ~ 8 cm para maximizar el flujo de átomos depositados. A continuación se activó el plasma y se prepararon muestras a diferentes corrientes de descarga ($40 - 90$ mA) para un tiempo total de exposición de 60 min, pero sin aplicar un voltaje de extracción de iones a fin de suprimir el efecto de erosión en la muestra. Mediante medidas de perfilometría y RBS (sección 2.2.3) se estimó la relación entre el espesor de la capa metálica de Fe incorporada, en función de la corriente de descarga dando lugar a $v_{Fe} \sim 0.008 I_D$. En ambos casos se observa que la dependencia es lineal con la corriente de descarga. Asimismo para comprobar que la tasa de átomos de *Fe* incorporados es constante con el tiempo de operación, se prepararon dos muestras en condiciones de máxima corriente de descarga ($I_D = 90$ mA) variando el tiempo de exposición entre 15 y 60 min. De esta forma se encontró que el ritmo de crecimiento en función del tiempo corresponde a ~ 0.7 nm/min para $I_D = 90$ mA. Es decir, se ha verificado que la cantidad de Fe extraído de la fuente depende linealmente de I_D y que el flujo es estable con el tiempo.

2.1.3.3 Caracterización del haz de iones:

Para realizar experimentos controlados de *IBS* es necesario tener una lectura real de la densidad de corriente, así como de la divergencia del haz en la posición del blanco. Estos parámetros pueden disminuir y aumentar, respectivamente, incrementando la distancia entre la fuente y el blanco.

Para medir la densidad de corriente, cada equipo de *IBS* tiene instalada una copa de Faraday que permite medir la corriente iónica sin irradiar la muestra. Esto se realiza colocando la copa en la parte posterior del porta-muestras en el equipo del *ICMM* y en un obturador movable (“*shutter*”) en el caso del *CMAM*. La medida de la corriente del haz se comprobó previa y posteriormente a la irradiación en cada experimento para ajustar el valor a la corriente deseada y asegurar una operación estable del sistema. Para lo primero, se realiza tras una espera de $10-15$ min necesaria para el calentamiento de la fuente.

La copa de Faraday consiste en un cuerpo cilíndrico de acero inoxidable de una longitud de 3 cm y con un orificio de entrada de ~ 6 mm de diámetro (ver figura 2.7). La corriente iónica I se mide en el interior de la cavidad metálica, en una placa

que se encuentra situada en la base del interior del cilindro y aislada eléctricamente. Este electrodo se conecta con un multímetro para la medida de la corriente en el rango de μA . La probabilidad de que un electrón secundario escape del electrodo en forma de copa es muy baja, y la mayoría se recombinan de nuevo en las paredes del cilindro. La contribución a la corriente de los electrones secundarios puede suprimirse completamente mediante la polarización negativa de un anillo situado entre la base y el orificio de entrada. La densidad de corriente J [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] ó flujo Φ [$\text{iones}/\text{cm}^2 \text{ s}$] puede obtenerse a través de I y del área del orificio de entrada. Para un medida correcta, la copa debe posicionarse paralela al haz incidente. Nótese que este sistema sólo es capaz de detectar iones (partículas cargadas). Sin embargo, hay que tener en cuenta también la posible existencia de partículas energéticas neutras presentes en el haz y que pueden participar en el proceso de erosión. Otra variable muy utilizada en los experimentos es la fluencia o dosis, que no es más que la cantidad de iones totales que han llegado a la superficie por unidad de área en un tiempo t de irradiación (iones/cm^2). Esto se calcula a partir del producto entre el flujo de iones Φ por unidad de área-tiempo y el tiempo total de irradiación.

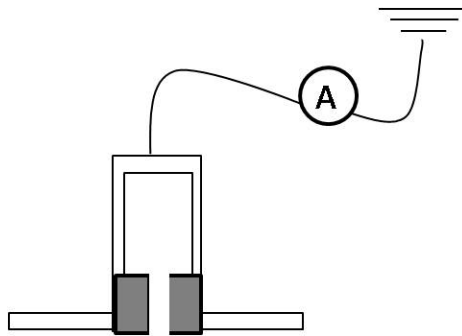


Figura 2.7: Esquema de una copa de Faraday utilizada para medir la corriente iónica de bombardeo en la posición de la muestra.

La copa de Faraday también nos permite estudiar el funcionamiento de las diferentes fuentes con el objeto de calibrar la densidad de corriente en función de los parámetros de operación, así como evaluar los límites de operación y, buscar las condiciones de operación más favorables. Por ejemplo, extrayendo la densidad de corriente deseada con la mínima potencia de operación.

En la figura 2.8 se muestra la densidad de corriente extraída a una distancia de unos 18 cm de ambas fuentes, *ACC-IS* y *Kaufman*, en función de la corriente de descarga (I_D) para diferentes energías del haz. La presión base en todos los

experimentos se mantuvo por debajo de 10^{-6} mbar y con presiones de trabajo inferiores a 3×10^{-4} mbar. El recorrido libre medio de los iones trabajando en estas condiciones de presión es alrededor de 1 m lo que permite a los iones alcanzar la muestra a 18 cm sin colisiones ni alteraciones en su energía cinética y efectos de ensanchamiento del haz.

La corriente que llega a la muestra no crece indefinidamente con I_D , sino que primero aumenta linealmente hasta alcanzar un valor máximo y saturarse. Esta limitación se debe a efectos de repulsión por carga espacial (mayor divergencia) y a la capacidad de extracción de la óptica del cañón. Los valores de Φ mostrados en la figura 2.8 muestran que el uso de dos rejillas, una de apantallamiento y otra de aceleración, implica una extracción de los iones poco eficiente para voltajes inferiores a $300V$. A partir de un cierto valor en la corriente de descarga, los iones se dispersan y chocan contra la rejilla de aceleración, de ahí que se produzca una saturación de la corriente iónica extraída. Por otro lado, el efecto de repulsión en el haz es más acuciado y, como se ha comentado, se precisa del uso del neutralizador para calcular la corriente. Por tanto, la extracción de corriente iónica para cada voltaje está limitada a un valor máximo que sigue la ley de *Child*. Este efecto es más notable en una fuente de iones *Kaufman*, observándose inclusive un mayor rango de densidades de corriente de operación. Sin embargo, ambos sistemas se comportan cualitativamente de forma similar. En efecto, como se muestra en la imagen insertada de la figura 2.8, la corriente máxima calculada experimentalmente en función del potencial total aplicado sigue aproximadamente dicha ley con un exponente de 1.5. Nótese que para la fuente *Kaufman* a un voltaje de 1000 V, aunque la densidad de corriente Φ_{FC} aún no ha alcanzado la saturación para los valores de corriente de descarga empleados, se ha tomado el valor máximo de Φ_{FC} .

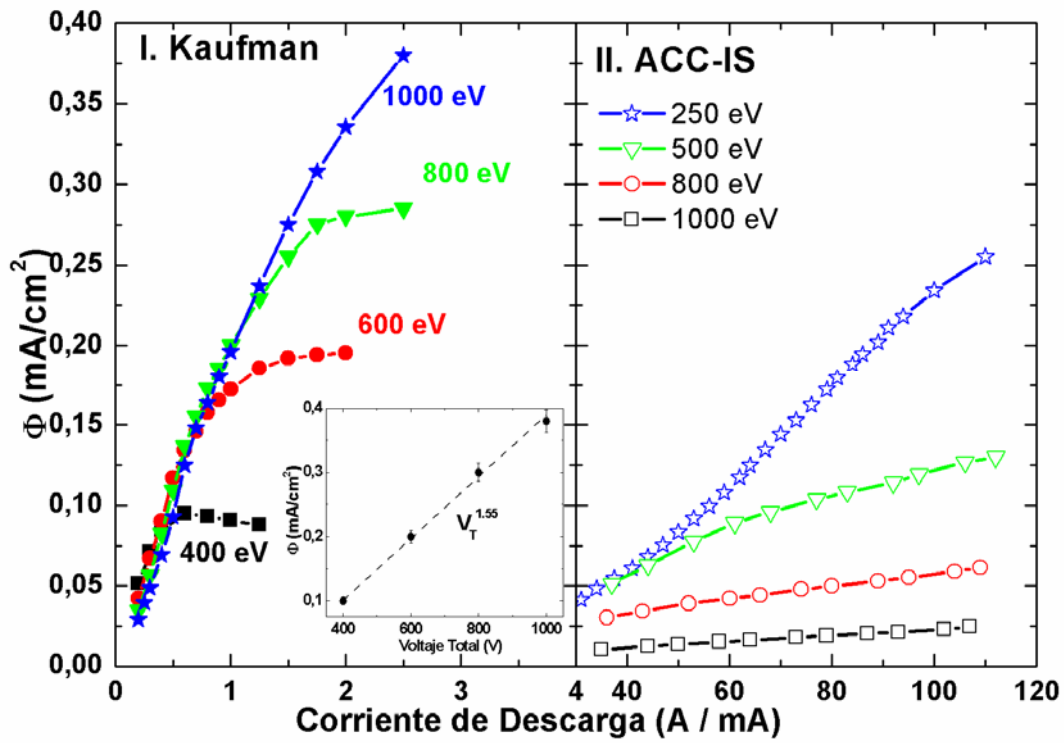


Figura 2.8: Densidad de corriente en función de la corriente de descarga (I_D) para diferentes energías del haz para la fuente Kaufman (izquierda) y la ACC-IS (derecha). La imagen insertada en el panel izquierdo muestra los valores de saturación de la corriente de extracción para cada voltaje en la fuente Kaufman, siguiendo la ley de Child $\sim V_T^{3/2}$.

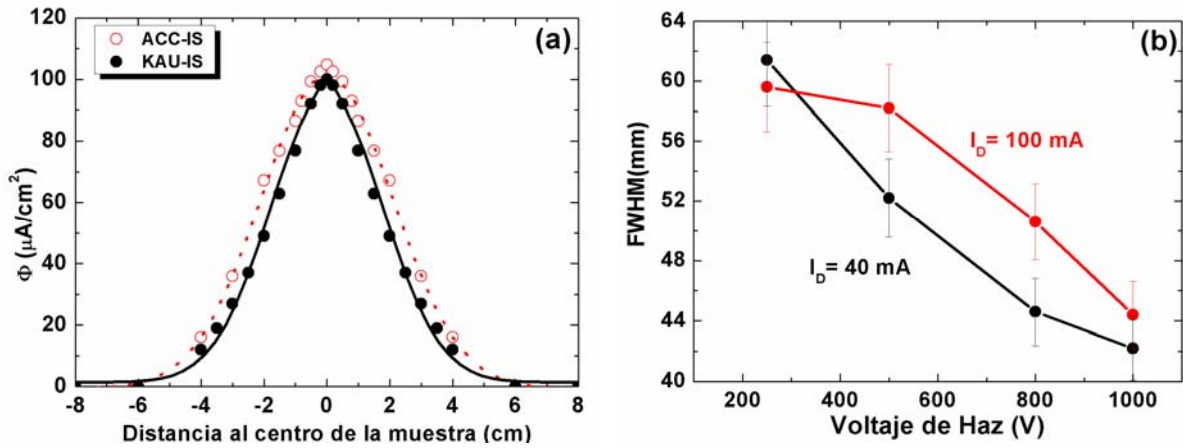


Figura 2.9: (a) Perfiles de un haz de iones de Ar^+ y sus correspondientes ajustes gaussianos, para las dos fuentes de iones utilizadas a un potencial de 1000 V y una densidad de corriente de 100 $\mu A/cm^2$. (b) Anchura a mitad de altura (FWHM) de los perfiles de un haz de iones de Ar^+ , extraído de la fuente ACC-IS. Efecto del voltaje del haz a dos corrientes de descarga 40 y 100 mA.

El perfil lateral de la densidad de corriente del haz nos da información sobre la anchura del mismo y, por lo tanto, es una medida del grado de uniformidad dentro de un área determinada de bombardeo. Como se puede ver en la figura 2.9 (a), este perfil de 1000 V es de tipo gaussiano y muestra valores similares para ambas fuentes a la energía de trabajo utilizada en todos los experimentos, aunque el haz es un poco más ancho en la fuente ACC-IS debido al mayor diámetro de la rejilla. Los valores del tamaño del haz son mayores que los tamaños utilizados para las muestras ($< 2 \text{ cm}$) lo que asegura una irradiación homogénea en la superficie de éstas ($1 \times 1 \text{ cm}^2$).

La anchura del haz a una distancia fija nos sirve para evaluar la divergencia del haz en función de los parámetros del proceso. Para ello, se evaluó la anchura a mitad de máximo (*FWHM*) de los perfiles del haz en función del voltaje de extracción para dos corrientes de descarga ($I_D = 40$ y 100 mA) en el sistema ACC-IS (figura 2.9 (b)). A partir de los resultados se puede observar cómo la divergencia disminuye al aumentar el voltaje. Este hecho nos permite trabajar con un haz más focalizado en la muestra a voltajes mayores y, por lo tanto, los experimentos se realizaron a un voltaje de haz de 1000 V . La divergencia del haz aumenta ligeramente al incrementar I_D debido a una mayor repulsión de los iones en el haz, al aumentar su densidad. La fuente *Kaufman* presenta cualitativamente las mismas tendencias, pero no se mostrará aquí por simplificación.

2.1.4 Implantador iónico de media energía (30-200 keV)

Tal y como se ha comentado previamente, para los estudios de media energía se ha tenido acceso a un implantador de la empresa *DanFysik* en el FZD. Este equipamiento supone una instalación de media escala, como se puede ver en la figura 2.10. Este implantador permite operar con voltajes de extracción de 20 a 200 keV y obtener una elevada corriente iónica en el rango de operación hasta 10 mA . El implantador iónico es capaz de producir un haz de iones de cualquier elemento. Para ello se utilizan blancos sólidos (que son pulverizados en una descarga eléctrica) o mediante precursores gaseosos. La generación del plasma es similar a las fuentes de iones de haz extenso de baja energía. De la fuente gaseosa se extraen diferentes partículas, debido a los distintos isótopos de un mismo elemento y a distintos estados de carga. Los iones son seleccionados por medio de un analizador magnético o espectrógrafo de masas que genera un campo magnético perpendicular a la trayectoria de los iones. De esta forma, la dispersión energética de los iones

producidos por este tipo de fuentes suele ser pequeña, por lo que se puede considerar que se generan haces “monocromáticos”. Cada partícula describe una circunferencia cuyo radio depende de su relación masa/carga. A continuación se encuentra un tubo de aceleración donde los iones alcanzan la energía deseada. El implantador dispone de un sistema de deflexión del haz para separar los iones que han sido neutralizados por colisiones con átomos neutros del gas residual presente en el interior del sistema y que por lo tanto no han alcanzado la energía correcta. El sistema de deflexión se usa además para barrer toda la superficie de interés de la oblea, consiguiendo de esta manera una implantación uniforme en un rango de hasta varias centenas de cm^2 .

En nuestro caso, se ha variado la energía de iones de Ar^+ entre 30 y 180 keV a densidades de corriente de $100 - 200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Los iones en este rango de energía son capaces de penetrar $50-300 \text{ nm}$ en el sólido antes de frenarse completamente, dando lugar a una capa amorfa con un espesor similar al rango del ion. Para estudiar este proceso, se han realizado muestras a diferentes energías y dosis entre 10^{14} y $10^{18} \text{ iones}/\text{cm}^2$. En este caso, los blancos de Si no se han sujetado con máscaras metálicas lo que descarta posibles contribuciones de impurezas metálicas en la superficie.



Figura 2.10: Instalación del implantador de media energía en el FZD.

2.2 *Técnicas de Caracterización*

2.2.1 Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM)

2.2.1.1 Fundamentos y modos de operación

La *microscopía de fuerzas atómicas* (“*Atomic Force Microscopy*” o *AFM*) fue desarrollada por Binnig y Quate [5] en 1986 a partir de los logros alcanzados con la microscopía de barrido de efecto túnel (*STM*) y se ha convertido en una técnica estándar de caracterización superficial en la escala nanométrica. Su funcionamiento se basa en la interacción que se establece entre una punta afilada y la muestra a estudiar cuando se encuentran entre sí separadas una cierta distancia de unos pocos angstroms [6]. Los valores de las fuerzas de interacción están entre 10^{-7} y 10^{-12} N. La resolución horizontal alcanzada está determinada por el diámetro final de la punta y su resolución vertical es tanto mayor cuanto más fuerte sea la dependencia de la interacción con la distancia punta-muestra.

El modo básico de operación consiste en mantener constante la fuerza de interacción entre la punta y la muestra conforme la punta se desplaza horizontalmente sobre la superficie, utilizando para ello un sistema de realimentación. Gracias a un sistema de piezoeléctricos que se encuentran solidarios con la punta, ésta puede reproducir la topografía superficial de la muestra. La medida se realiza fijando la punta del microscopio en el extremo de una lámina larga y delgada denominada “*cantilever*”, que sufre una deflexión conforme sea la fuerza que actúa sobre la punta. Esta deflexión se mide gracias a un láser que incide sobre la parte posterior del “*cantilever*”, que está recubierto de una delgada capa metálica para aumentar su reflectividad. La reflexión del haz se recoge en un fotodetector y produce una señal eléctrica variable según cambie la deflexión del “*cantiléver*” o fuerza de interacción.

Todas las imágenes medidas en el marco de esta tesis han sido obtenidas mediante el modo de operación de contacto intermitente (*tapping mode*). En el modo intermitente, se hace oscilar verticalmente la punta a una frecuencia cercana a la frecuencia de resonancia del “*cantilever*”. La amplitud de oscilación se ve afectada por la distancia existente entre punta y muestra, es decir por la interacción punta-muestra, lo que permite determinar las variaciones de altura existentes en la superficie analizada. Este modo permite reducir o minimizar los efectos de las

fuerzas laterales existentes en el modo de contacto y que son debidas a la topografía y al vapor de agua condensado entre la superficie y la punta. La figura 2.11 muestra un esquema del proceso de medida en modo *tapping*. El cambio en amplitud o en fase de la señal proveniente del sistema de fotodiodos sirve de realimentación al piezoeléctrico que varía la elevación de la punta respecto de la muestra hasta que la amplitud de la señal del *cantilever* recobre la amplitud de referencia. Por tanto, el voltaje aplicado al piezoeléctrico informa acerca de la topografía de la muestra. Durante las medidas se tuvo especial cuidado en la detección de posibles artefactos en las imágenes originados por la geometría de la punta [7-9], ya sea porque ésta fuese muy roma inicialmente o porque su estado cambió durante la medida. Otros factores importantes a considerar son el tamaño de imagen, el número de puntos de la imagen, y el espaciado entre puntos [10, 11]. Si L es el tamaño de imagen, N es el número de puntos (píxel) y F la distancia entre puntos, o tamaño del píxel, entonces $L=NF$. Por tanto, a fin de tener una mejor estadística, es importante que las medidas realizadas con diferente tamaño de imagen muestren una resolución elevada y también impliquen una información estadísticamente relevante. Por ejemplo, en el número de motivos estructurales visualizados. En nuestro caso, lo más habitual es tener una medida con un tamaño de barrido de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ y 512×512 puntos, lo que se traduce en un espaciado entre puntos consecutivos de $\sim 4\ \text{nm}$. Esto significa que, para estructuras con un tamaño medio de $40\ \text{nm}$, se obtiene una resolución de alrededor de 10 puntos por estructura.

Todas las muestras irradiadas en este estudio fueron caracterizadas topográficamente mediante AFM de forma rutinaria. Las imágenes fueron tomadas en modo “*tapping*” bajo condiciones atmosféricas mediante un microscopio *NANOSCOPE IIIa* con una “*Extender Box*” de *Digital Instruments (Veeco)*. Las medidas se realizaron con puntas de silicio con, un radio nominal de curvatura del orden de $10\ \text{nm}$ y una constante de fuerza nominal de $40\ \text{N/m}$. Las imágenes registradas son de $512 \times 512\ \text{pixels}$ sobre áreas comprendidas entre $250 \times 250\ \text{nm}^2$ y $12 \times 12\ \mu\text{m}^2$.

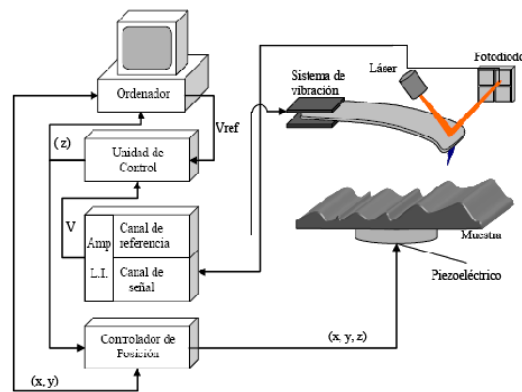


Figura 2.11: Esquema del modo dinámico de medida del microscopio de fuerzas atómicas.

2.2.1.2 Procesado y análisis de las imágenes de AFM

Las imágenes de AFM adquiridas corresponden a una matriz bidimensional de números reales, M , cuyas dimensiones están dadas en píxeles, N_x y N_y . Normalmente son matrices cuadradas con $N_x = N_y = N = 512$. El factor de conversión entre píxeles y unidad de longitud, L/N , indica la separación entre puntos de la matriz. El elemento de matriz $z_{ij} = M_{ij}$ representa la altura de la superficie en el punto de matriz (i, j) . Durante este trabajo se ha empleado comúnmente el programa de Nanoscope para el procesado de las imágenes, y en algunas ocasiones el software $WSxM$ de Nanotec [12]. Para otros análisis específicos, necesarios para la interpretación de los datos, se han realizado programas en C/C++.

Sustracción de un plano global

Esto se debe a que la punta no está siempre perpendicular a la superficie por lo que los datos aparecen bajo cierta pendiente. Al sustraer un plano global de dicha pendiente la imagen queda nivelada. Después de esto, conviene realizar un “*flatten*” o “aplanamiento” para eliminar diferencias bruscas en las alturas entre las líneas de escaneado. Estas dos rutinas son empleadas en todas las imágenes antes de calcular aquéllos parámetros y funciones que van a ser de gran utilidad para caracterizar morfológicamente los patrones inducidos por *IBS*.

Rugosidad o ancho de intercara

La medida de la evolución de la **rugosidad**, $w(L,t)$ con el tiempo, es una de las herramientas más utilizadas para caracterizar estadísticamente la morfología superficial de un sistema de crecimiento o erosión de tamaño L . Si consideramos la superficie como una matriz de puntos podemos definir la función de altura, $h(\mathbf{r},t)$, de la intercara sobre un punto \mathbf{r} del sustrato bidimensional de lado L , siendo una función univaluada. De esta forma, w es una medida de la “anchura vertical” típica de la superficie del sistema [13], y se define como la desviación cuadrática media de la altura local con respecto a la altura media \bar{h} . La *rugosidad global*, w , viene dada por la expresión:

$$w^2(L,t) = \left\langle \frac{1}{L^2} \sum_i [h(i,t) - \bar{h}(t)]^2 \right\rangle \quad (2.2)$$

Densidad espectral de potencia, PSD

De todas formas, la rugosidad global no puede caracterizar completamente una superficie, puesto que sólo nos da información en la dirección vertical. Por ello suelen emplearse otros parámetros y funciones para caracterizar la evolución de una superficie. Una de las más utilizadas es la **densidad espectral de potencia** (“*Power Spectral Density*”, *PSD*). Si se considera una imagen de tamaño $L \times L$, la *PSD* para una superficie que no presente anisotropía se puede expresar como [14]:

$$PSD(\bar{\mathbf{k}}) = \frac{4\pi^2}{L^2} \left\langle H(k_x, k_y) \cdot H^*(k_x, k_y) \right\rangle_{\mathbf{k}} \quad (2.3)$$

en donde $H(k_x, k_y)$ es la transformada de Fourier bidimensional discreta de $h(\mathbf{r})$ para un vector de onda \mathbf{k} y $H^*(k_x, k_y)$ su valor conjugado:

$$H(k_x, k_y) = \frac{\Gamma^2}{4\pi^2} \sum_{nm} h(n\Gamma, m\Gamma) \exp[-i(k_x n\Gamma + k_y m\Gamma)] \quad (2.4)$$

En esta expresión Γ es el tamaño de píxel y $h(n\Gamma, m\Gamma)$ el perfil de alturas de la superficie, con los índices n y m desde 1 a N . El operador promedio ($\langle \dots \rangle_{\mathbf{k}}$) en la expresión 2.4 actúa sobre un valor de frecuencia constante, que corresponde al

módulo del vector $\mathbf{k}=(k_x, k_y)$ y satisface la relación $k^2 = k_x^2 + k_y^2$. La integral de la función PSD está relacionada con la rugosidad w mediante la expresión siguiente:

$$w^2(L) = 2\pi \int_{1/L}^{1/\Delta} PSD(k) \cdot k \cdot dk \quad (2.5)$$

Nótese que los límites de integración corresponden al rango de frecuencias discretas sobre el que se define la función PSD. El factor 2π procede de la integración angular de esta función. La función PSD suministra información sobre las distancias características, de los patrones inducidos por IBS que denominaremos “longitudes de onda”, más relevantes al definir la rugosidad superficial del sistema. Debido a que la PSD para aquellos modos asociados con las longitudes representativas es mayor que para aquellas menos importantes. Por ejemplo, en una superficie que presente una longitud característica como en el caso de un patrón ordenado, se observará un máximo en torno al vector de onda asociado con la distancia característica entre estructuras. En la figura 2.12 (b) se representa la función PSD correspondiente a la imagen de AFM (fig. 2.12 (a) que presenta un patrón de *nanopuntos* originados experimentalmente por IBS).

En esta figura puede distinguirse un máximo local para un vector de onda asociado a la longitud de onda dominante del patrón (λ). Este máximo se obtiene para $\lambda \sim 53 \text{ nm}$, lo cual está de acuerdo con la distancia entre patrones de la figura 2.12 (a). Para escalas mayores que esta distancia (frecuencias bajas), la superficie se desordena y, como se pone de manifiesto en la ley de potencias que sigue la PSD para frecuencias mucho menores que el correspondiente al máximo k_c la superficie muestra un **rugosamiento cinético** [15]. Es decir, la dependencia decreciente señala que la superficie muestra algún grado de correlación lateral para escalas mayores que la longitud de onda $\lambda = 1/k_c$. Su pendiente en una representación doblemente logarítmica está relacionada con el exponente de rugosidad α_l para esta región. Cabe mencionar que, en algunos casos, la superficie puede que muestre una región plana a frecuencias bajas, lo que indicaría que la superficie no está correlacionada para estas distancias. Para entender mejor este comportamiento, en la figura 2.12 (c) se representan dos perfiles característicos de aquellas superficies que muestran (ó no) rugosamiento cinético, es decir con KR (ó sin KR, *kinetic roughening*). El perfil de la fig. 2.12 (c) con rugosamiento cinético (con KR) pone en evidencia la formación de un ondulado en la superficie para distancias mayores

que λ , frente al perfil que no presenta rugosamiento cinético (sin KR) donde se observa la ausencia de este ondulamiento.

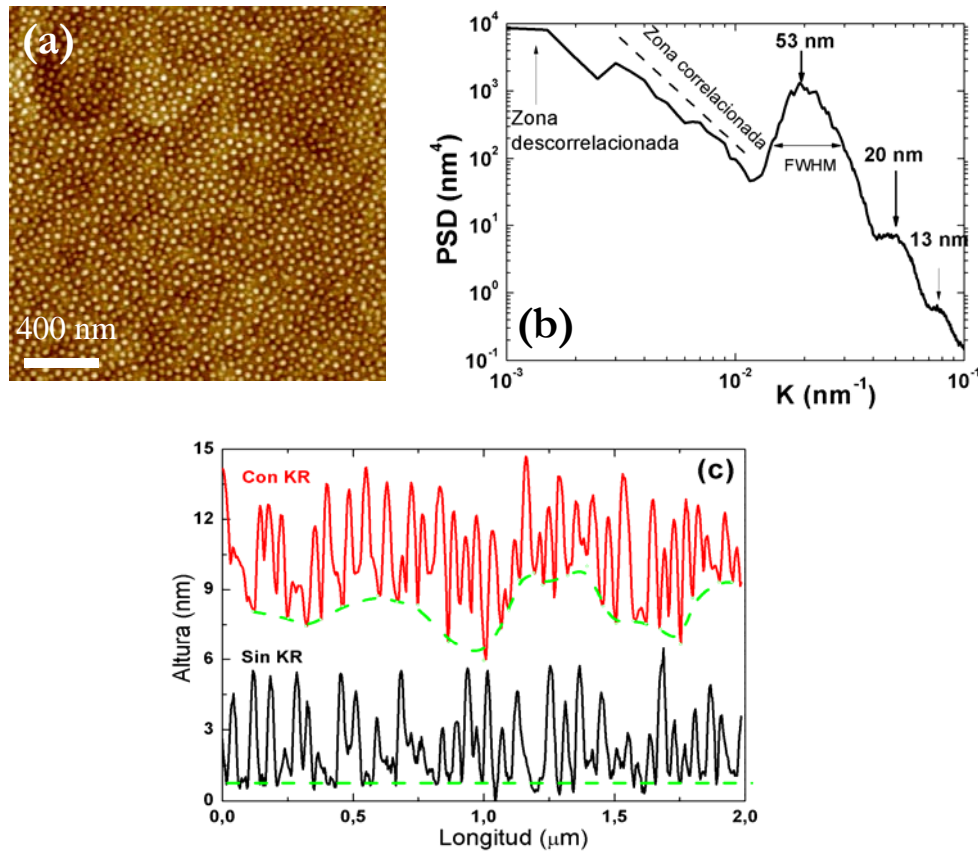


Figura 2.12: (a) Imagen de AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de un patrón de nanopuntos originado por IBS con iones de Ar^+ a 1 keV e incidencia normal. (b) Función PSD de la imagen de AFM. La línea a trazos representa su ajuste a una ley de potencias de la forma $\text{PSD}(k) \propto k^{-(2+2\alpha)}$ de donde $\alpha = 0.3$. El ajuste está desplazado verticalmente para una mejor visualización. (c) Perfiles superficiales de dos muestras que presentan patrones de nanopuntos con (línea roja) y sin rugosado cinético (línea negra). La línea verde discontinua muestra la superficie sobre la cual se disponen los nanopatrones.

Por otro lado, la región igualmente decreciente a frecuencias altas ($k \gg k_c$) indica que la superficie muestra algún grado de correlación lateral donde, al igual que antes, la pendiente está relacionada con el exponente de rugosidad α_2 (para la región $k \gg k_c$). El valor de α_2 se obtiene a partir de: $\text{PSD}(k) \propto k^{-(2+2\alpha)}$ El rango de frecuencias sobre el que se manifieste una región de α , por ejemplo entre dos valores cualesquiera k_1 y k_2 , define el rango de dominio espacial del mecanismo correspondiente sobre la rugosidad superficial. Así la expresión 2.5 proporciona un

método para estimar la contribución a la rugosidad de las estructuras generadas por un mecanismo determinado si los límites de integración se sustituyen por las frecuencias de transición (k_1 y k_2). Con objeto de lograr información en un amplio rango espectral, en este caso en la región que presenta rugosidad cinética, se han solapado las funciones *PSD* calculadas a partir de imágenes de *AFM* de distinto tamaño. La *PSD* también se puede utilizar para obtener una medida del tamaño promedio de los dominios ordenados dentro del patrón a partir de la anchura a media altura (*FWHM*) del pico correspondiente. De esta forma, definimos la longitud de correlación, que representaremos por el símbolo ξ , como el inverso de esta anchura [16]. Cuanto mayor sea ξ más ordenada es la distribución del patrón a lo largo de la superficie y más estrecho será el pico o máximo de la *PSD* a esa longitud de onda.

Función de autocorrelación de alturas

Otra magnitud relevante para la caracterización de superficies es la *función de auto-correlación de diferencias de alturas*, $C(r,t)$, que viene dada por:

$$C(r,t) = \left\langle \left[\frac{1}{L^d} \sum_i (h(i+r,t) - h(r,t))^2 \right]^{1/2} \right\rangle \quad (2.6)$$

Esta función proporciona información sobre las longitudes características presentes en la superficie y sobre cualquier periodicidad o simetría de la imagen. En la figura 2.13 (a) se representan una serie de estructuras con forma paraboloidal siguiendo un patrón hexagonal regular, generadas a partir de un código de simulación desarrollado en C++. El tamaño lateral de las estructuras es de 15 nm aunque la separación entre ellas depende de la dirección. La $C(r,t)$ se ha representado en la fig. 2.13 (b). Los perfiles de altura trazados en la imagen se representan en negro en las figuras 2.13 (c)-(d) junto con los trazados en la $C(r,t)$ en rojo. Se puede observar cómo los perfiles de altura a lo largo de diferentes direcciones están correlacionados con los perfiles obtenidos de la $C(r,t)$ mostrando la sensibilidad de esta función a las distintas periodicidades de la superficie.

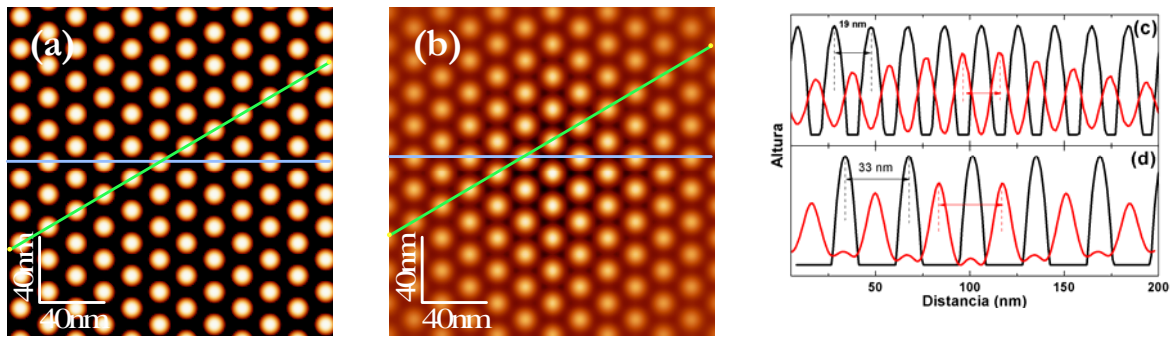


Figura 2.13: (a) Imagen de puntos parabólicos siguiendo un patrón hexagonal regular. (b) $C(r,t)$. Se han trazado dos perfiles en (a) y (b). (c) Perfiles de altura diagonales dibujados en verde en (a) y (b). La distancia entre paraboloides es de 19 nm. (d) Perfiles de altura horizontales dibujados en azul en (a) y (b). La distancia entre paraboloides es de 33 nm. Los perfiles en negro corresponden a la imagen de AFM y en rojo a la $C(r,t)$.

Esta función nos va a permitir evaluar de forma cualitativa la simetría (orden) a corto alcance de las superficies nanoestructuradas objeto de estudio en esta memoria. Normalmente, la función que se utiliza para caracterizar el grado de orden de una superficie es la *FFT*. Sin embargo, dicha función es útil para aquellas superficies que muestran un elevado grado de orden. En este trabajo, como se verá a lo largo de esta memoria, las superficies producidas mediante *IBS* muestran un orden bajo, lo que se denomina “orden a corto alcance”. En este rango de orden es la función $C(r,t)$ la más adecuada para caracterizarlo.

En la figura 2.14 se muestra un ejemplo de cómo se aprecia el orden a corto alcance de las estructuradas generadas por *IBS*. La primera figura 2.14 (a) es la imagen de AFM de las estructuras con forma parabólica generadas a partir del código de simulación en C++, con orden hexagonal regular sobre una superficie real del sustrato de Si (001). Las figuras 2.14 (b)-(c) representan sus *FFT* y $C(r,t)$, respectivamente. La figura 2.14 (d), es una imagen de AFM experimental después del proceso de *IBS* con Ar a 1 keV sobre un sustrato de Si (001). En la *FFT* correspondiente de la fig. 2.14 (e) se aprecia una estructura en forma de anillo, con simetría circular. Esta forma es característica de sistemas en los cuales hay una distancia característica que define la rugosidad del sistema (λ) pero al haber dominios orientados aleatoriamente en vez de obtenerse una serie de puntos definidos se obtiene todo un continuo de puntos, que da lugar al anillo observado. Esto sería similar al caso en el que se obtiene una imagen de difracción de una superficie policristalina. La anchura del anillo es relativamente grande debido a las fluctuaciones en la distancia entre motivos. Además, como la superficie no muestra

un gran orden, no se observan anillos a otras distancias (armónicos). Por último, en la figura 2.14 (f), la función $C(r,t)$ muestra la presencia de seis puntos brillantes que indican la simetría y orden hexagonal a corto alcance de los patrones obtenidos por IBS (fig. 2.14 (d)). Como este orden es de corto alcance sólo aparecen puntos definidos “a primeros vecinos”, es decir a distancias que se corresponden con las de la celda unidad.

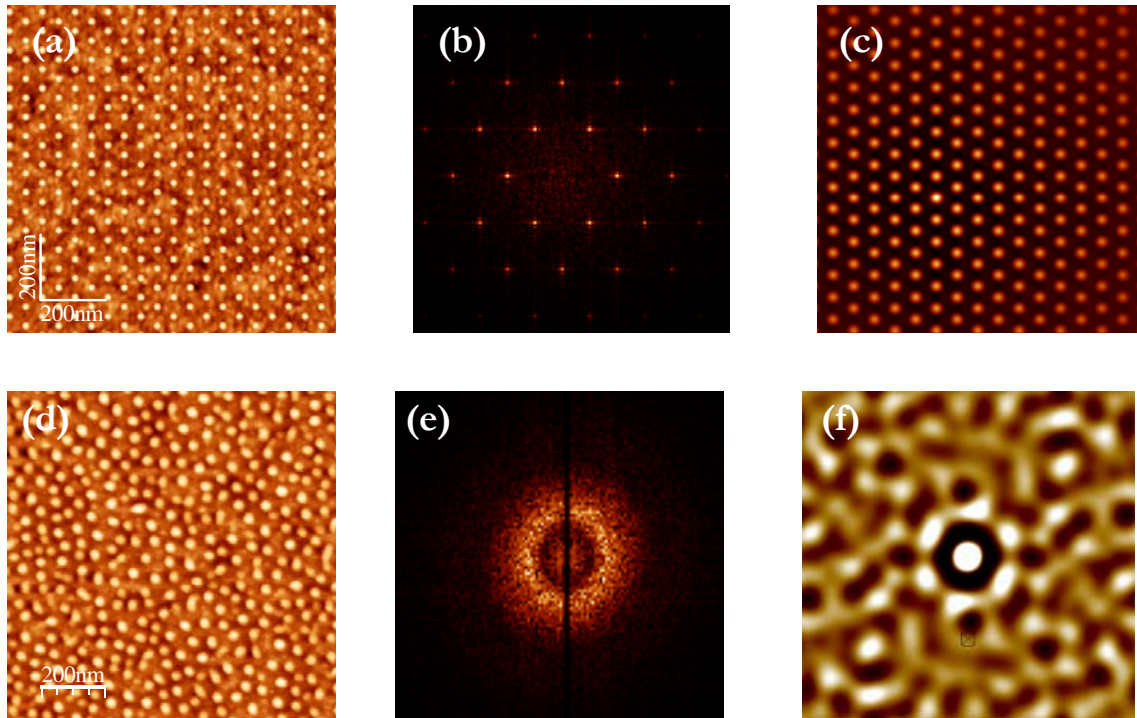


Figura 2.14: (a) Imagen generada mediante simulación de un patrón de puntos parabólicos y (d) imagen de AFM de un patrón experimental de nanopuntos generado en una superficie de Si (001) por IBS. (b)-(e) sus correspondientes FFTs y (c)-(f) $C(r,t)$.

Sesgo

Finalmente, otra función que ha resultado muy interesante para analizar morfológicamente las distintas superficies generadas por IBS es la que se conoce como **sesgo** S , que caracteriza la asimetría en la escala vertical [17]. Si $\langle h \rangle$ es la altura media de una superficie, el sesgo se define como:

$$S = \langle h(r) - \langle h(r) \rangle \rangle^3 / w^3 \quad (2.7)$$

Esta función permite identificar y cuantificar distintos tipos de morfologías (ver figura 2.15), ya que da información acerca de la asimetría vertical existente en

las superficies. En concreto, S describe la asimetría en la distribución de alturas de la superficie. Cuando se tiene una superficie formada por protrusiones la asimetría será hacia los valores altos de las alturas, mientras que si es una superficie con cavidades la asimetría será hacia las alturas más bajas. Este hecho ha sido de gran utilidad para caracterizar morfológicamente los patrones generados por *IBS*, puesto que los patrones de *nanopuntos* conducirían a valores de $S > 0$, mientras que los patrones de *nanoagujeros* conducen a $S < 0$. Las superficies denominadas como *mixtas* (coexistencia entre puntos y agujeros) y *planas* darían lugar a valores del sesgo cercanos a 0. Para entender esto, en la figura 2.16 se muestran los histogramas de alturas correspondientes a cada morfología. El eje Y nos da información de la frecuencia de puntos de la imagen con una altura determinada, esto resulta al normalizar respecto a los 512×512 puntos de cada imagen de *AFM*.

Si en la fig. 2.15 comparamos los histogramas de alturas de los dos patrones más relevantes: *nanopuntos* y *nanoagujeros*, se puede confirmar esta asimetría vertical a la que se hacía referencia. Los *nanopuntos* muestran una asimetría para valores mayores a la altura media del sistema ($\langle h \rangle = 0$) dando de esta forma un valor de sesgo positivo; por el contrario los *nanoagujeros* muestran la asimetría para valores de altura menores que la altura media dando en este caso un sesgo negativo. Asimismo si comparamos la extensión de la cola asimétrica en cada histograma de alturas se puede ver que tanto las alturas de los *nanopuntos* como las profundidades de los *nanoagujeros* son similares, dando lugar a valores parecidos en rugosidad y de S .

Por otro lado, en la misma figura, se representan los histogramas de alturas correspondientes a las superficies *mixtas* y *planas*. Para estas morfologías se puede comprobar que ambas funciones de distribución de alturas muestran un perfil simétrico en torno al valor medio por lo que el valor del sesgo es $S \sim 0$. Las superficies planas muestran una distribución más estrecha, confirmando que la rugosidad del sistema es muy baja en este caso, y con el eje Y tres veces mayor debido a que todos los puntos se encuentran muy próximos al valor medio de altura, dada la planitud de la superficie. Por el contrario la distribución de alturas para las superficies mixtas es más ancha debido a la dispersión entre las alturas de los *nanopuntos* y las profundidades de los *nanoagujeros* en torno al valor medio de altura de la superficie. De hecho igualmente se puede ver que las alturas de los puntos se extienden a valores similares ($\langle h \rangle \sim 2nm$) que las profundidades de los *nanoagujeros* ($\langle h \rangle \sim -2nm$). Además si observamos la frecuencia, indicador del número de *nanopuntos* y *nanogujeros* que con una altura determinada se encuentran en la

imagen, vemos que es más baja que en el resto de morfologías, puesto que en la superficie mixta se encuentran tanto *nanoagujeros* como *nanopuntos* pero con un número menor de cada una de ellos.

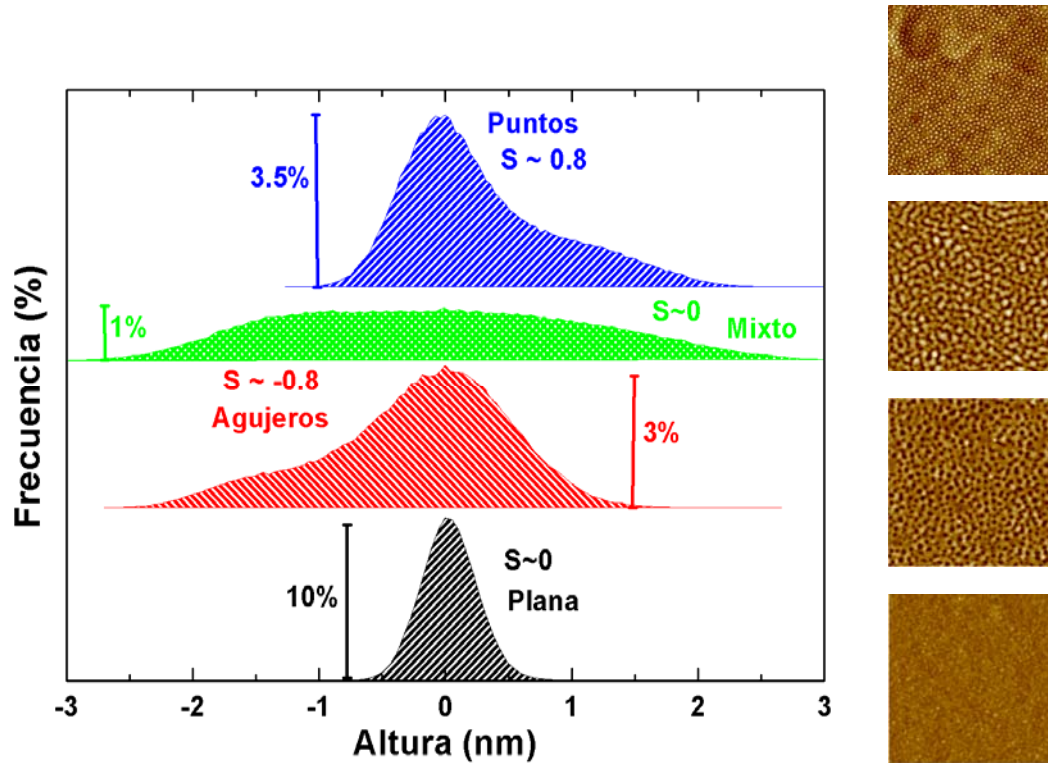


Figura 2.15: Histograma de alturas para las superficies denominadas: plana, patrón de nanoagujeros, mixta y patrón de nanopuntos de abajo a arriba respectivamente, a fin de caracterizar las morfologías mediante la función sesgo. Las barras indican la escala de frecuencias para cada superficie.

2.2.1.3 Teoría del escalado dinámico

La morfología superficial de una película delgada en crecimiento suele ser, en determinados rangos espaciales, invariante bajo transformaciones de escala [18]. En el caso que nos atañe, las superficies sometidas a un proceso de erosión como IBS suelen mostrar la formación de patrones, es decir sistemas con una escala característica. Sin embargo, aunque la teoría de escalado dinámico esté formulada para sistemas que presentan invarianza de escala, su formulación también puede ser aplicable a nuestro sistema, dependiendo de la escala que consideremos. Según la teoría de escalado dinámico, la rugosidad superficial sigue una ley del tipo [19]:

$$w(L, t) = L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right) \quad (2.8)$$

El exponente α se conoce como *exponente de rugosidad*; y $f(x)$ es una función que se comporta como x^β para $x \ll 1$ y como una constante para $x \gg 1$. Por otro lado, se encuentran los exponentes de crecimiento (β) y de ensanchamiento o *coarsening* $\gamma = 1/\alpha$. Estos exponentes son característicos del mecanismo que gobierna la dinámica de crecimiento y/o erosión, y están relacionados entre sí según $\alpha = \beta/\gamma$ siempre que el sistema presente escalado dinámico. Durante los experimentos, tal y como se podrá ver a continuación en los capítulos 3 y 4, la rugosidad w sufre un proceso de crecimiento con el tiempo, a partir de la relación: $w \sim t^\beta$. El método que se utilizará para la determinación de α , es a través de la función *PSD*. Es decir, la pendiente de la región decreciente ($k \gg \lambda$ ó $k \ll \lambda$ si hubiera **rugosado cinético**) en una representación doblemente logarítmica (ver fig. 2.12) está relacionada con el exponente de rugosidad según la expresión [13]:

$$PSD(k) \propto k^{-(2+d\alpha)} \quad (2.9)$$

en donde d es la dimensión del sustrato siendo $d=2$ para el sistema estudiado. El exponente de rugosidad α es característico de cada mecanismo de crecimiento/erosión, por lo que un sistema gobernado por más de un crecimiento/erosión puede mostrar varias regiones que presenten una *PSD* proporcional a una potencia de k con distintos exponentes (valores de α). La rugosidad superficial representa las distribuciones de las alturas de las estructuras generadas por el sistema de crecimiento/erosión. Otra magnitud que caracteriza la morfología superficial de un sistema es la longitud de onda de las estructuras o longitud lateral de correlación de la rugosidad, $\lambda(L,t)$, que representa, en nuestro caso, la distancia típica entre las estructuras generadas por IBS. Según la teoría de escalado dinámico: $\lambda \sim t^\gamma$. [19]. El exponente γ define la rapidez con la que se ensanchan las estructuras en el régimen previo al estacionario, que definiremos como exponente de *coarsening*.

2.2.2 Perfilometría

Tal y como se ha comentado en la sección 2.1, uno de los parámetros relevantes del proceso de irradiación iónica es el flujo de iones. A partir de la profundidad atacada podemos tener una medida adicional sobre esta variable. Esta profundidad, a partir de la densidad del material y del rendimiento de erosión del

material, nos da información sobre la dosis total de iones. De esta forma, asumiendo que el flujo de iones es constante durante la irradiación, podemos chequear la corriente de iones estimada mediante la copa de Faraday.

Las medidas del espesor atacado se han realizado mediante la técnica de *perfilometría*. Este equipo registra la posición vertical de una punta de diamante de $12.5\ \mu\text{m}$ de radio en función de la distancia que recorre mientras se desplaza en línea recta sobre la superficie de la muestra (ver figura 2.16). Para ello, se mantiene una fuerza constante ($3\text{-}15\ \text{mN}$) lo suficientemente elevada para asegurar el contacto entre punta y muestra, y lo suficientemente baja para evitar que ésta se dañe. El perfilómetro utilizado en este trabajo es un modelo *DEKTAK 150* (*Veeco*) (ver figura 2.16). Las medidas se han realizado mediante el barrido en los escalones formados entre el área de la muestra expuesta al haz de iones y la protegida por la máscara. Los valores de velocidades de erosión se han calculado promediando las medidas obtenidas en diferentes zonas de la máscara. Esto a su vez, permite evaluar si la muestra está centrada con respecto al haz. Generalmente, la medida se realiza barriendo la muestra con la punta de diamante a lo largo de aproximadamente una longitud de $1\ \text{mm}$, en cuyo centro se encuentra el escalón formado sobre el blanco. De esta forma, con longitudes pequeñas de barrido, se consigue evitar la posible contribución de la curvatura intrínseca de la muestra a la hora de evaluar la altura de los escalones. En la figura 2.16, se muestra un perfil a lo largo del cráter generado por la erosión dentro de la zona circular expuesta al haz. Salvo efectos de borde, el perfil del cráter es bastante homogéneo, lo que indica que el haz de iones se puede considerar homogéneo a lo largo de la superficie de la muestra, tal como se ha mostrado en la sección 2.1.3.

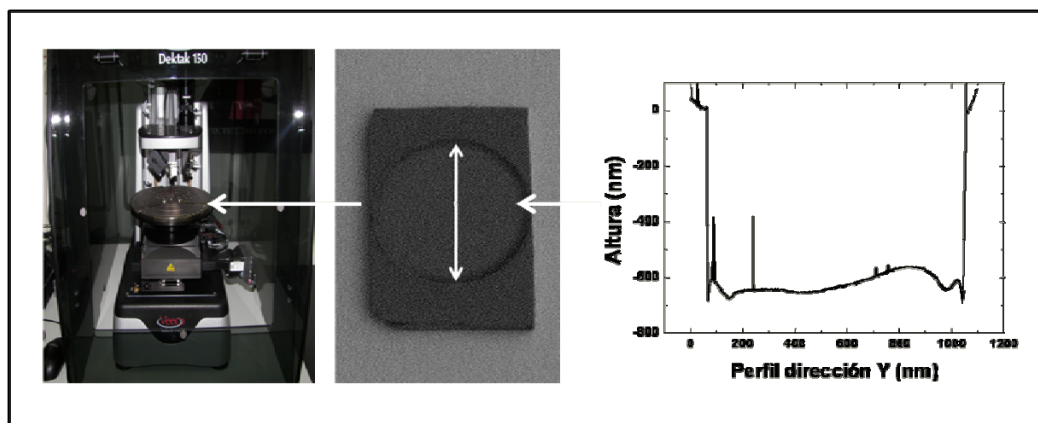


Figura 2.16: Imagen izquierda: Perfilómetro Veeco DEKTAK 150. Imagen central: Muestra de Si (001) que ha sido erosionada mediante IBS. El círculo central muestra la superficie atacada. Imagen derecha: Perfil del espesor erosionado a lo largo de la muestra en la dirección indicada por la flecha.

2.2.3 Espectrometría de retrodispersión elástica de iones (RBS)

La técnica de espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS) permite estudiar la composición y estructura con información en profundidad de superficies y láminas delgadas. En este caso, las medidas de RBS han estado encaminadas a cuantificar la cantidad de metales presentes en las muestras después de la irradiación con iones de baja energía. También se ha utilizado el modo de medida de canalización (RBS/C) para estudiar el espesor de la capa amorfa generada por el bombardeo y la distribución de Ar implantado. Este último estudio ha sido especialmente relevante para irradiaciones con energías medias (30-200 keV) debido al mayor rango de la capa amorfa, ya que en el caso de IBS el espesor de capa amorfa está dentro del límite de detección de la técnica.

Los experimentos de RBS se llevaron a cabo con el acelerador del CMAM (UAM). En los experimentos se utilizaron iones de He^+ a 1-2 MeV y un detector de Si colocado a un ángulo de scattering de $\sim 170^\circ$. La cuantificación de los espectros experimentales se hizo con el código de computación RBX [20]. El código permite la simulación de los espectros experimentales usando valores de secciones eficaces de dispersión tabuladas en la literatura.

a) Fundamentos de la técnica RBS

La técnica RBS se basa en la colisión elástica entre un haz de partículas cargadas y los átomos del blanco, identificando los elementos presentes en las muestras mediante la detección de la energía de los proyectiles que han sido retrodispersados [21, 22]. Para ello, se utiliza un proyectil más ligero, normalmente partículas de He^+ , que los elementos del blanco y que incide sobre la muestra objeto de estudio con energías de 1-2 MeV. Para estas energías, la interacción del haz con los átomos de la muestra puede describirse a través de una colisión elástica gobernada por el potencial de Coulomb entre los dos núcleos cuando están próximos. La técnica tiene alta sensibilidad para la detección de elementos pesados y tiene carácter no destructivo.

La energía del proyectil retrodispersado contiene información sobre la naturaleza del átomo del blanco y su profundidad desde la superficie. De esta forma podemos obtener perfiles de concentración e información sobre el espesor de láminas delgadas (expresado en *átomos/cm²*). La energía de los iones retrodispersados depende de la energía inicial de estos (E_0), la masa del átomo del

blanco (M_1), la masa del proyectil (M_0), y la profundidad donde tiene lugar la colisión. Si la colisión se produce en la superficie, la energía de proyectil dispersado con un ángulo θ viene dada por el factor cinemático, T :

$$T = \left\langle \frac{\left[1 - (M_0 / M_1)^2 \sin^2 \theta\right]^{1/2} + (M_0 / M_1) \cos \theta}{1 + M_0 / M_1} \right\rangle^2 \quad (2.10)$$

La resolución en masa de la técnica viene dada principalmente por la variación de T con M_1 a través de $(\partial T / \partial M_1)^{-1}$. Para una óptima resolución en masa, las partículas retrodispersadas por la muestra son detectadas a un ángulo próximo a 180° con respecto a la dirección del haz incidente.

Cuando la colisión se produce a una cierta profundidad de la superficie, aparte de la transferencia de momento en la colisión, hay que considerar las pérdidas de energía del proyectil en el camino de entrada y de salida en el blanco. Estas pérdidas se producen fundamentalmente por la interacción con los electrones de los átomos de la muestra dado el rango de energías empleado en la técnica de RBS. Estas pérdidas se calculan a través del poder de frenado, es decir, energía perdida por unidad de longitud. Esta magnitud nos permite transformar la escala de un espectro típico de RBS de energía a profundidad.

La resolución en energía del sistema experimental está íntimamente relacionada con la resolución en profundidad y en masa de la técnica. Además de la monocromaticidad del haz y de la propia resolución del detector, hay otros parámetros que influyen en la resolución final de la medida. Debido a su naturaleza estadística, la pérdida de energía en un recorrido dado sufre fluctuaciones causando desviaciones aleatorias de la misma que dan lugar al ensanchamiento de la distribución de energías (“*straggling*”). Este proceso limita tanto la resolución en masa como la resolución espacial, y aumenta con la raíz cuadrada de la distancia recorrida.

El número total de iones retrodispersados con una cierta energía E y a un cierto ángulo de dispersión θ viene dado por el producto de la dosis de iones incidentes, el ángulo sólido del detector (Ω), la densidad de átomos de la muestra y la sección eficaz transversal, σ . Para un potencial de Coulomb, la *sección eficaz diferencial* es:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_0 Z_1 e^2}{2E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta} \frac{\left[\sqrt{1 - (M_0 / M_1 \sin \theta)^2} + \cos \theta \right]^2}{\sqrt{1 - (M_0 / M_1 \sin \theta)^2}} \quad (2.11)$$

Podemos ver que σ aumenta tanto con la energía ($\sim E^{-2}$) como con el número atómico del elemento del blanco (Z_1) y del proyectil (Z_0). Esto último, como ya se ha comentado, hace que para un proyectil dado la técnica presente mayor sensibilidad a elementos más pesados (aunque la resolución en masa empeora al aumentar Z).

Los espectros RBS representan el número de cuentas detectadas por canal de energía (figura 2.17). Cada masa atómica genera un pico con un ancho que es proporcional al espesor de la capa donde está distribuida la masa. La energía correspondiente a cada elemento, si éste se encontrara en la superficie de la muestra, se indica también en la figura. En el espectro se observan tres señales muy diferenciadas ($M_A > M_B > M_{sustrato}$), con el pico localizado en la energía más elevada (Y_A) correspondiente al elemento de mayor masa atómica y con el resto de picos ordenados en posiciones de energía decreciente. Es decir, en el caso de que la muestra estuviera formada por una mezcla de elementos ligeros y pesados, los picos correspondientes aparecerían separados, correspondiendo el de mayores energías al elemento más pesado. Finalmente, una característica común a los espectros RBS es el aumento de intensidad según disminuye la energía, debido a la dependencia $1/E^2$ de la sección eficaz. Este efecto da origen al aumento de la intensidad de cada elemento para energías menores, sin tener en cuenta efectos de cambios de concentración con la profundidad, asumiendo una distribución homogénea.

b) Medidas en modo de canalización: estudios estructurales

Finalmente, para estudiar la estructura cristalina de un sólido, se puede medir la disminución de los iones retrodispersados al orientar el haz de iones con respecto a las direcciones de máxima simetría de la estructura. Este modo de medida se conoce como canalización iónica o “channeling” (RBS/C). En este tipo de medida, la ausencia de canalización en la capa amorfa superficial inducida por el bombardeo iónico en blancos cristalinos permite determinar el espesor y grado de amorfización de un blanco monocristalino dañado.

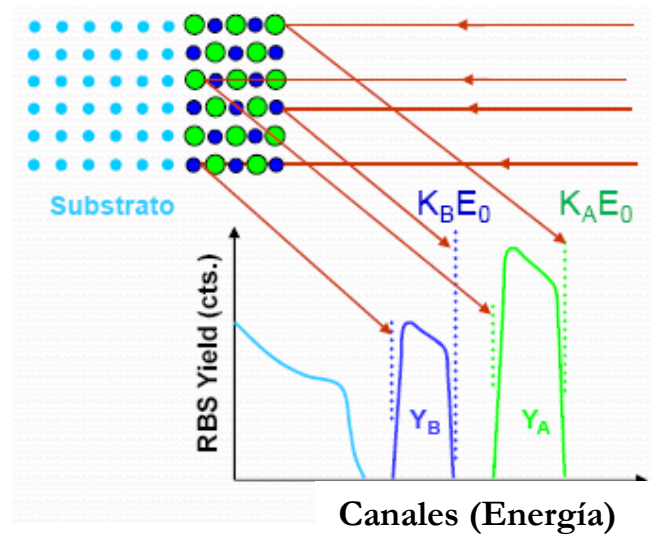


Figura 2.17: Esquema de un espectro RBS para un material formado por tres elementos con masas M_A , M_B y M_{sustrato}

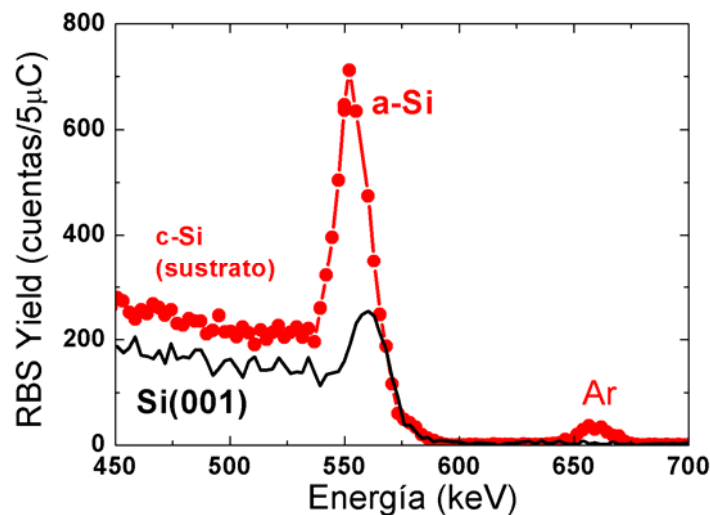


Figura 2.18: Espectros experimentales de RBS/C a 1 MeV a lo largo de la dirección $[001]$ para un sustrato de Si monocristalino (línea negra continua) y Si irradiado por IBS con Ar^+ a 1 keV, en el que se puede apreciar una capa de silicio amorfo superficial (a-Si) (línea roja punteada) generada por el daño iónico. Asimismo se observa un pico a mayores energías correspondiente a la cantidad de Ar implantada.

La figura 2.18 muestra los espectros de RBS/C correspondientes a un blanco de $\text{Si}(001)$ virgen (trazo continuo) e irradiado (trazo punteado). También se muestra el espectro correspondiente a la muestra de Si (001) con una orientación aleatoria (espectro *random*, línea roja) para comparar con la señal correspondiente a un sistema amorfo o no orientado. En el caso del espectro RBS/C se observa una drástica disminución del número de cuentas detectadas. En el caso del $\text{Si}(001)$ se observa un pico débil correspondiente a los átomos de la superficie, en donde no

hay efectos de canalización. La amorfización de las primeras capas de material mediante *IBS* se refleja en el aumento del pico de superficie. La presencia de esta capa amorfa también implica una mayor descanalización ó “*dechanneling*” de los iones en la parte cristalina, es decir un aumento del número de cuentas hacia el interior, al producirse una peor canalización de los iones.

2.2.4 Espectroscopía Elipsométrica

La elipsometría es una técnica óptica para la caracterización de superficies y recubrimientos, basada en la medida del cambio de polarización de la luz al ser reflejada o transmitida por la superficie. La llamada elipsometría de transmisión por *Azzam* y *Bashara* [23] se denomina también de forma muy extendida como polarimetría, aunque en este trabajo se utilizará únicamente la elipsometría de reflexión.

La espectroscopia elipsométrica (*SE*) se muestra como una excelente técnica para investigar las propiedades ópticas de los sólidos. Es una técnica sensible a la superficie y no destructiva. Por lo tanto, la *SE* es utilizada no sólo para determinar las propiedades ópticas de volumen de los materiales, sino también para caracterizar la existencia de una estructura de capas y los cambios superficiales producidos.

Debido a que la *SE* es la técnica en la que se sustenta la investigación del Anexo A presentado en esta memoria, en este capítulo se presentan brevemente sus fundamentos.

a) *Fundamentos de la técnica*

Mediante *SE* podemos obtener información conjunta sobre espesores de películas superficiales e índices de refracción, analizando los cambios producidos entre la luz polarizada que incide sobre una superficie y la luz reflejada (figura 2.19). La luz incidente, típicamente polarizada circularmente, con orientación conocida, es reflejada mediante incidencia oblicua por la superficie, obteniendo luz elípticamente polarizada [24]. La forma y orientación de la elipse dependen del ángulo de incidencia, la dirección de polarización de la luz incidente y las propiedades de reflexión de la superficie.

La caracterización fue llevada a cabo con un elipsómetro modelo M-2000FI (*Woolam Co.*) en configuración de reflexión. El M-2000FI empleado utiliza un compensador de rotación dejando fijo tanto el polarizador como el analizador. El

rango espectral del equipo cubre $200\text{-}1700\text{ nm}$ (0.8 eV a 5.85 eV) y las medidas se realizaron con un ángulo fijo de incidencia a 75° . Los espectros experimentales de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ fueron adquiridos y simulados mediante el software WVASE (J.A. Woolam, Co, USA).

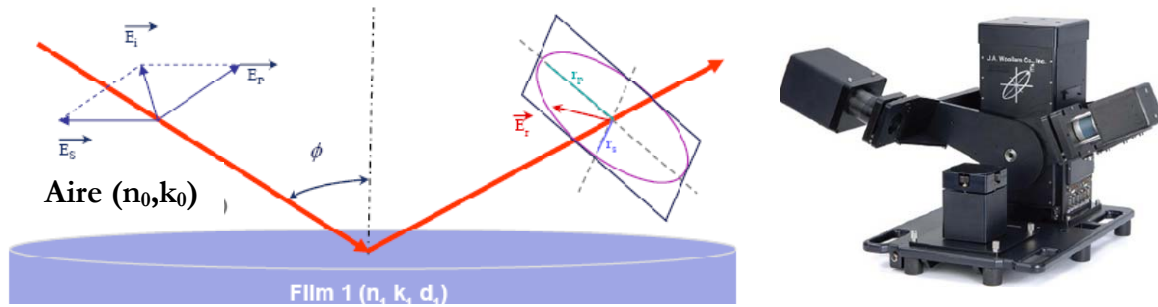


Figura 2.19: Reflexión de un haz de luz por una superficie. El plano de incidencia contiene tanto el haz incidente como el reflejado así como la normal a la superficie. A la derecha se puede observar la fotografía de un elipsómetro estándar.

Los valores medidos por elipsometría son los ángulos Ψ y Δ . El primero está relacionado con el cambio de amplitud y el segundo refleja el cambio de fase. La relación existente entre ellos y los coeficientes de reflexión de Fresnel viene dada por la siguiente ecuación:

$$\tan(\Psi)e^{i\Delta} = \frac{R^P}{R^S} = f(n_i, k_i, d_i, \dots) \quad (2.12)$$

donde R^P y R^S son las relaciones de las amplitudes entre la onda reflejada y la incidente con respecto a las componentes paralela y perpendicular, respectivamente. Ψ y Δ son medidos experimentalmente mientras que el espesor y el índice de refracción se obtienen a partir de un modelo y su ajuste con los datos experimentales.

b) *Ajuste de los datos de SE: modelos ópticos*

En las estructuras ambiente-capa-sustrato se desconocen tres parámetros: el espesor de la capa, la parte real (n) e imaginaria (k) del índice de refracción complejo. Como sólo se disponen de dos magnitudes conocidas (Ψ y Δ) por cada longitud de onda no es posible extraer los valores directamente. Por ello, las magnitudes que caracterizan la muestra se obtienen mediante el análisis de los datos con técnicas de regresión y ajuste de modelos teóricos a las medidas experimentales.

La figura 2.22 muestra el organigrama o procedimiento seguido para la medida y posterior análisis, con la búsqueda del modelo físico correspondiente, mediante la técnica de SE.

En los casos en los que el número de incógnitas supere el número de valores conocidos es necesario recurrir al análisis de los datos empleando regresiones y ajustes de los datos experimentales para extraer información de los parámetros elipsométricos. En primer lugar se construye un modelo teórico de la estructura de la muestra, se calculan los coeficientes de reflexión de Fresnel y, a partir de ahí, los parámetros elipsométricos teóricos. Posteriormente, se realiza un ajuste de los datos experimentales para obtener las magnitudes desconocidas de la estructura como espesores de las capas, índice de refracción, etc. siendo éstos los parámetros variables en la regresión. Se varían los parámetros hasta la obtención del mejor ajuste de los valores teóricos y los datos experimentales. Hay que considerar que cuanto más complicado sea el modelo propuesto más parámetros libres tendremos y el ajuste será menos fiable o descriptivo, ya que la probabilidad de correlación entre ellos será mayor. Por ello es aconsejable construir modelos sencillos en la medida de lo posible.

El algoritmo que se utiliza habitualmente para este proceso es el de Marquardt-Levenberg. La desviación estándar es la función error o de mérito que se utiliza para evaluar la bondad del ajuste. El más comúnmente utilizado se denomina como función MSE (*Mean Squared Error*):

$$MSE = \frac{1}{\sqrt{M-p-1}} \left[\sum_j^N \left((\psi_j^{exp} - \psi_j^{cal})^2 + (\Delta_j^{exp} - \Delta_j^{cal})^2 \right) \right]^{1/2} \quad (2.13)$$

donde M es el número de longitudes de onda a las que se han realizado las medidas de los parámetros elipsométricos, p es el número de parámetros variables del ajuste y Ψ y Δ los ángulos elipsométricos de la ecuación 2.12.

Una vez que los datos experimentales han sido ajustados, se sigue el siguiente criterio para estimar la veracidad y la bondad del ajuste:

- i) El modelo debe tener sentido desde el punto de vista físico.
- ii) El error cuadrático medio (MSE) debe ser lo más pequeño posible.
- iii) Los valores de los límites de confianza de la regresión de los parámetros variables del ajuste deben ser mayores del 90%.

- iv) Buena concordancia entre los datos experimentales y los calculados en toda la región espectral estudiada.
- v) Valores aceptablemente bajos de la correlación cruzada de los parámetros variables del ajuste.

Debido a que el algoritmo de regresión determina el mínimo local de la función MSE y ésta puede tener varios, el ajuste obtenido puede no ser óptimo si existe otro mínimo local cuyo valor sea inferior. Para obtener el mínimo local inferior y que por tanto optimiza el ajuste, se adoptan dos precauciones: en primer lugar se procura obtener información complementaria de la muestra por otro método (espesor de las capas mediante perfilometría, densidad de la muestra mediante RBS, etc.); y en segundo lugar se realizan regresiones con valores iniciales diferentes para verificar que el resultado del ajuste converge al mismo valor.



Figura 2.20: Organigrama de la medida y análisis de los datos mediante SE.

c) Índice de refracción efectivo

Los materiales de los recubrimientos y los sustratos a analizar en numerosas ocasiones están compuestos por una combinación de dos o más medios. Los modelos de medio efectivo (EMA) permiten calcular el índice de refracción complejo que resulta de la combinación entre la estructura de un material y la respuesta óptica efectiva descrita por el índice de refracción complejo [25]. La teoría de medio efectivo parte de la solución aportada al problema por *Clausius* y *Mossotti* [26]. La aproximación es válida para tamaños de dominio menores que 0.1λ (donde λ en este caso hace referencia a la longitud de onda de la luz), y se debe tener en cuenta que implícitamente supone una geometría esférica e interacciones

electromagnéticas únicamente dipolares. Aunque existen diferentes modelos de medio efectivo como pueden ser: Lorentz-Lorentz, Maxwell-Garnett y Bruggeman. El más comúnmente utilizado es el último (Bruggeman) y ocurre cuando la fracción de volumen de los medios es semejante donde la asignación del papel de medio externo o ambiente deber ser intercambiable para los materiales implicados.

Los modelos propuestos para el ajuste de datos de las muestras estudiadas en esta memoria (ver tabla 2.1), contienen una capa de óxido nativo o rugosidad superficial *EMA*, una capa compuesta de dos materiales utilizando la aproximación Bruggeman (*B-EMA*): a-Si y huecos “*voids*” lo que simula la concentración de Ar⁺ implantado. En todos los casos se modelizó la función dieléctrica de a-Si utilizando un oscilador armónico de tipo “*Tauc-Lorentz*” [27]. La última capa corresponde al Si cristalino del sustrato, donde sus constantes ópticas se tomaron de la literatura.

La rugosidad superficial de las muestras varía la respuesta óptica del sistema. Para tener en cuenta este efecto, habitualmente se modela la rugosidad superficial por una capa *B-EMA* (con una mezcla del medio ambiente (50%) y del material de la muestra (50%) de espesor aproximado a la rugosidad pico-valle.

Tabla 2.1: Modelo de SE utilizado a fin de determinar variables como espesores de rugosidad (d_{rms}), silicio amorfo (d_{a-si}) y parámetros del oscilador como la energía del gap, E_g , en la irradiación con Ar⁺ en superficies de Si.

Capa	Espesor d [nm]	Material
1. Rugosidad	d_{rms}	EMA (50 % voids + 50% capa 2)
2. Silicio amorfo	d_{a-si}	a-Si (Tauc-Lorentz) + voids
3. Silicio amorfo	0.3 μm	c-Si referencia

Las propiedades ópticas del silicio amorfo son sensibles a las condiciones de irradiación utilizadas. La modelización del *a-Si* se llevará a cabo utilizando el oscilador *Tauc-Lorentz* (*TL*) desarrollado por *Jellison y Modine* [27]; modelo comúnmente utilizado para la simulación de semiconductores amorfos. En el modelo de oscilador *TL* la dependencia con la energía de la parte imaginaria de la función dieléctrica compleja se ha tomado como el producto entre la función dieléctrica compleja para un oscilador *Lorentz* y la densidad de estados *Tauc*. Para el análisis se utilizó el modelo óptico de tres capas (cuatro fases) de la tabla 2.1 (aire/rugosidad superficial/a-Si/c-Si). Los parámetros del modelo de oscilador *TL* son la amplitud A (transiciones ópticas de la matriz de elementos), el pico de

transición de energía E_0 , la anchura C y la energía del *band-gap* óptico E_g . Los valores correspondientes para el *a-Si* son los siguientes: $E_0 = 3.58 \text{ eV}$, $A = 128 \text{ eV}$, $C = 2.54 \text{ eV}$ y $E_g = 1.1 \text{ eV}$.

d) *Análisis adicional de los datos de SE:*

A la hora de ajustar los espectros medidos se debe tener en cuenta que el índice de refracción complejo \mathbf{n} y la constante dieléctrica compleja $\boldsymbol{\varepsilon}$ deben cumplir las relaciones de Kramers-Kronig, ya que las respectivas partes real e imaginaria no son independientes, sino que están conectadas entre sí. De manera que conociendo la parte real del índice de refracción (constante dieléctrica) se obtiene la parte imaginaria y viceversa.

Entre las diferentes técnicas ópticas existentes, *SE* puede evaluar la dispersión de $\boldsymbol{\varepsilon}$ y proporcionar importante información acerca de la estructura electrónica de bandas y cambios microestructurales [28], principalmente amorfización, originados por la implantación iónica [29]. Como ejemplo, la función de dispersión para una muestra de *Si (001)* cristalino (*c-Si*) se muestra en la figura 2.21. En este caso se observa la existencia de un comportamiento abrupto cerca de unos puntos críticos (*CPs*). Los *CPs* aparecen en el espectro óptico debido a las singularidades de la densidad de estados (*DOS*) [30]. En la figura 2.21 se pueden distinguir al menos dos puntos críticos en el espectro $\boldsymbol{\varepsilon}(E)$. Las flechas verticales nos indican las posiciones de los dos *CPs* ($E_1 \sim 3.37 \text{ eV}$ y $E_2 \sim 4.27 \text{ eV}$). Sin embargo, con un desorden de la red inducido por la implantación iónica para una dosis suficiente, la periodicidad del cristal se pierde y los puntos críticos son alterados, observándose un único pico muy ancho característico de semiconductores amorfos. Esto se muestra claramente en la figura 2.21 para una muestra de *Si (001)* amorfizada mediante la irradiación iónica. Por lo tanto, el comportamiento dieléctrico de las muestras implantadas es sustancialmente diferente del silicio monocristalino, especialmente en las vecindades de los *CPs*.

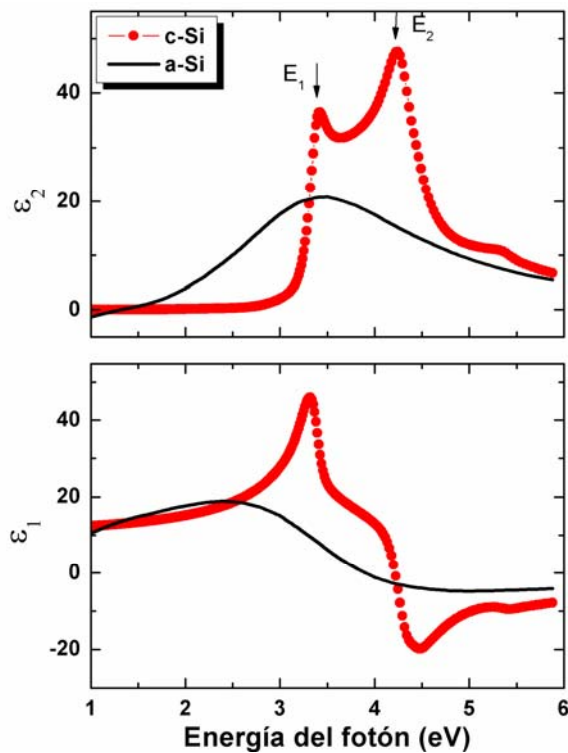


Figura 2.21: Función dieléctrica, $\epsilon(E) = \epsilon_1(E) + i\epsilon_2(E)$, para una muestra de silicio monocristalino (-●-) y otra de silicio amorfo (línea negra continua). La posición de los puntos críticos (CPs) se indica mediante flechas verticales e identificados mediante E_1 y E_2 .

2.2.5 Radiación Sincrotrón (GISAXS)

Estas medidas fueron analizadas con radiación sincrotrón en la línea “Anomalous Scattering Beamline” (ID01) del ESRF (Grenoble, Francia) mediante dispersión a bajo ángulo de rayos X (GISAXS). La técnica sólo se estudia en las proximidades del espacio recíproco, donde no es sensible a la estructura cristalina del material sino a las variables del índice de refracción, o en la densidad electrónica. En la figura 2.22 se representa la geometría de dispersión para la técnica de GISAXS. Los ángulos de incidencia y dispersión se eligen de forma que se cumpla la condición de reflexión total, es decir $\alpha_i \cong \alpha_f \cong 0.2^\circ$. En la geometría GISAXS 2θ es el ángulo de dispersión en el plano, y ω es el ángulo acimutal, cuya rotación permite estudiar la distribución en superficie de las nanoestructuras (isotrópica o no), así como ser sensible a cambios de densidad en la dirección perpendicular al plano de incidencia. Si la muestra dispusiera de una anisotropía como es el caso de las nanoestrías, la muestra se colocaría en esta geometría de forma que los rayos X estuvieran alineados con la dirección de las estrías. La intensidad dispersada se representa en el espacio recíproco, y se caracteriza por el

momento transferido q (vector de dispersión) entre el haz incidente y el haz de rayos X dispersado con los vectores de onda q_i y q_f , respectivamente. Según el esquema mostrado en la fig. 2.22 (b), las componentes del vector momento en el espacio recíproco se pueden expresar a partir de los ángulos de dispersión experimentales a través de las relaciones:

$$q_x = k(\cos\alpha_i - \cos\alpha_f) \quad (2.14)$$

$$q_y = k(\sin\alpha_i + \sin\alpha_f) \quad (2.15)$$

donde $|q_i| = |q_f| = q = 2\pi/\lambda$.

Teóricamente, el orden de las nanoestructuras se discute en base a dos modelos:

a) El modelo de orden a largo alcance (*LRO*), que asume un perfecto ordenamiento de las nanoestructuras dentro de un dominio independiente de la distancia y

b) el modelo de orden a corto alcance (*SRO*) que asume una disminución del orden con la distancia [31-33]. En el modelo *SRO* la anchura del pico δq , decrece según la relación de *Stangl et al* [34]:

$$\delta q = \frac{(\tau q)^2}{\langle d \rangle} \quad (2.16)$$

Donde τ es la desviación estándar de la distancia media $\langle d \rangle$ entre dos estructuras vecinas; es decir la anchura del primer pico de la función de correlación en el espacio real. Por similitud con los estudios de *AFM*, $\langle d \rangle$ se puede sustituir por la longitud de onda del patrón λ . En este modelo, la longitud de correlación se puede escribir como:

$$\xi = \frac{\lambda^3}{2\tau^2} \quad (2.17)$$

$$\xi = \frac{2\pi^2}{\delta q} \quad (2.18)$$

De las relaciones 2.16 y 2.17, se puede deducir la expresión 2.18 entre ξ y δq .

Para los datos experimentales obtenidos en el capítulo 4, el modelo aplicado es el *SRO* que es el único que se ha desarrollado y en el que el orden de las nanoestructuras desaparece gradualmente con la distancia.

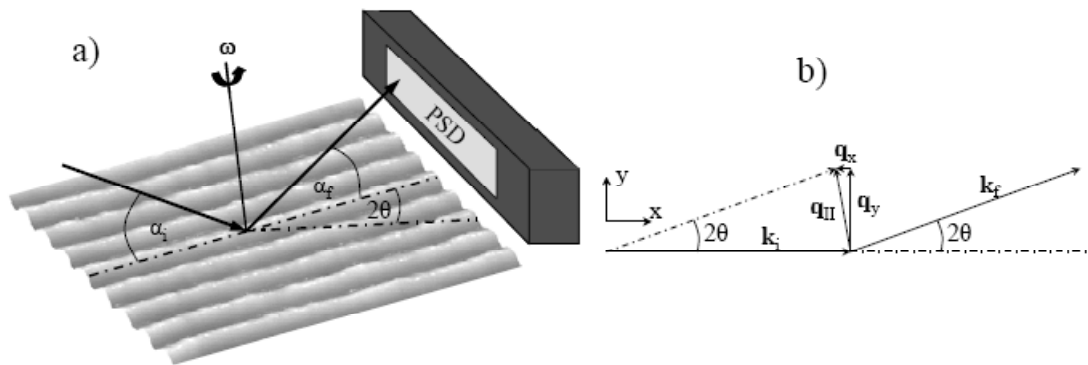


Figura 2.22: Presentación esquemática de la geometría GISAXS. (a) El haz de rayos X incide previamente sobre las nanoestructuras para posteriormente ser recogido el haz dispersado mediante un detector DSP (detector sensitive position) paralelo a la superficie de la muestra. (b) Vectores de onda de los haces incidente y dispersado junto con el vector de dispersión en el plano x - y .

Las muestras utilizadas para el análisis por GISAXS fueron previamente caracterizadas por AFM, a fin de realizar una elección adecuada de cuáles serían interesantes para su posterior análisis por radiación sincrotrón, ya que ésta última técnica dispone de tiempos muy limitados. La geometría a bajo ángulo permite analizar las regiones más cercanas a la superficie. Los barridos de GISAXS fueron tomados con una cámara CCD bidimensional centrada en torno al haz reflejado justo por la muestra. Para ello se utilizó un haz de rayos X con una longitud de onda de 1.55 \AA y donde el ángulo de incidencia se mantuvo fijo a 0.2° , ligeramente inferior al valor del ángulo crítico para reflexión total externa (0.22°). El haz reflejado es bloqueado mediante un obturador (*beam-stopper*). Los barridos de GISAXS se extrajeron de cortes horizontales de la imagen bidimensional con un ángulo de salida de 0.35° .

2.2.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM y STEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se basa en el mismo principio que la microscopía óptica. La principal diferencia entre ambas técnicas radica en el tipo de sonda, ya que en el primer caso la muestra se irradia con un haz de electrones de alta energía ($>200 \text{ keV}$), en vez del tradicional haz de luz visible [35], lo que implica que el TEM debe funcionar bajo condiciones de alto vacío. La pequeña longitud de onda de estos electrones en comparación con la de los fotones visibles permite alcanzar una resolución mucho mayor, en algunos casos atómica. Para que el haz de electrones del microscopio pueda atravesar la muestra es necesario que ésta tenga un espesor inferior a 20 nm. Cuando la muestra no cumple

este requisito, suele recurrirse a su adelgazamiento, empleando para ello técnicas como el desbastado por bombardeo con iones (*ion milling*) o el pulido mecánico.

La microscopía electrónica de barrido (*STEM*) funciona de manera similar a un microscopio electrónico de barrido (*SEM*). Una sonda de electrones muy focalizada se utiliza para realizar un barrido sobre la muestra delgada. Los electrones que pasan a través de la muestra se recogen para producir una gran variedad de imágenes de transmisión. Trabajando en el modo de imagen conocido como campo oscuro en alto ángulo (*High Angle Annular Dark field, HAADF*), el ángulo interno del anillo detector de campo oscuro se hace tan grande (30 mrad), que no se recogerán los electrones difractados de Bragg. De esta forma, las imágenes adquiridas vienen a través de los electrones dispersados de forma elástica al pasar muy cerca de los núcleos atómicos de la muestra. La señal HAADF es proporcional a la densidad y espesor de la muestra, siendo proporcional a $Z^{3/2}$, donde Z es el número atómico de los elementos presentes en ésta. Por lo tanto, es posible producir imágenes que muestre el contraste debido al espesor de la masa, es decir la señal es proporcional al número de átomos, o imágenes con contraste en Z donde la señal es proporcional al número atómico Z de los elementos integrantes de la muestra.

Otro de los análisis que se puede abordar con la ayuda del microscopio *TEM* cuando un haz de electrones altamente acelerados incide sobre una muestra, es la Espectroscopía de emisión de rayos X (*EDX*) característicos de los elementos presentes en la misma. Este hecho es particularmente interesante, pues dichos rayos se producen cuando se excita la muestra con la misma energía e intensidad que las adecuadas para formar la imagen. Este análisis permitirá obtener una información elemental o química de la composición de la muestra conjunta al análisis estructural. El estudio microestructural presentado en este trabajo se ha realizado con un microscopio de alta resolución (*HRTEM*) *JEOL 3010* que opera con un cañón de electrones a 300 keV equipado con un Gatan “Imaging Filter Spectrometer” para la espectroscopía de pérdida de energía de los electrones (*EELS*), a fin de detectar y cuantificar la localización de las impurezas presentes en la muestra. También se utilizó un microscopio *Jeol JEM-4000 EX* operado a 400KV en el Centro de Microscopía Electrónica “Luis Bru” (*UCM*). En todos los casos, se han obtenido imágenes en sección transversal, lo cual ha requerido el empleo de técnicas de desbastación mecánica e iónica.

2.2.7 Análisis químico con espectroscopías de electrones

2.2.7.1 Espectroscopia de electrones Auger (AES)

La espectroscopia de electrones Auger es una técnica analítica basada en la detección de electrones emitidos en un proceso de recombinación Auger [36]. La emisión electrónica Auger es un fenómeno físico que se produce cuando un electrón es promocionado desde uno de los niveles electrónicos internos del átomo, dejando una vacante o hueco en el nivel de partida. De esta forma, un electrón de un nivel de energía más externo puede caer en esta vacante transfiriendo la energía correspondiente a otro electrón, el cual es emitido desde el átomo. La figura 2.23 (a) muestra esquemáticamente el proceso de una transición Auger, en la cual el primer electrón es removido del nivel electrónico E_1 , donde un electrón del subnivel E_3 baja a ocupar la vacante, y el exceso de energía es transferido a un segundo electrón del mismo subnivel E_3 , el cual es emitido del átomo. La energía de los picos de emisión en el espectro es característica de cada elemento químico por lo que su detección permite identificar el elemento y entorno químico del que provienen. Además, la intensidad de los picos está directamente relacionada con la concentración del elemento presente en la muestra. El proceso Auger tiene una probabilidad mayor para los elementos ligeros y, por lo tanto, una mayor sensibilidad. Los equipos de espectroscopia Auger incorporan habitualmente un cañón de iones, para eliminar las capas atómicas más externas mediante el bombardeo con iones de un átomo inerte, normalmente Ar^+ . De este modo es posible hacer el estudio de la composición en función de la profundidad, obteniendo así información muy valiosa sobre homogeneidad, procesos de difusión, localización y tipo de impurezas. Es importante mencionar que debido a que las corrientes utilizadas para el análisis composicional en profundidad son muy bajas (del orden de algunos nA) comparadas con las corrientes utilizadas (decenas de μA) en los procesos de nanoestructuración, en principio, no se espera que haya cambios morfológicos no deseados que pudieran solaparse con los que son objeto de estudio. Este hecho se comprobó posteriormente mediante medidas de *AFM*.

En el presente trabajo se realizaron análisis y perfiles de concentración en profundidad para el estudio de la distribución de impurezas metálicas, fundamentalmente *Fe* y *Mo*, a lo largo de la capa amorfa. Debido a su mayor resolución en profundidad, este análisis complementa las medidas de *RBS*. Los análisis se realizaron en un equipo *SAM* (Scanning Auger Microscope) de la casa

JEOL (modelo *JAMP-10S*), que permite la localización del punto de análisis con un tamaño típico de $50-100 \mu\text{m}^2$. Para el perfil composicional en profundidad, las muestras fueron bombardeadas con 2 keV de Ar^+ y un ángulo de incidencia de 55° . Para el análisis cuantitativo de las especies se midieron las intensidades de los picos Auger del *Si LVV* (92 eV), *Mo MNN* (184 eV) y *Fe LMM* ($598, 651, \text{ y } 703 \text{ eV}$).

2.2.7.2 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X o XPS (“*X-ray Photoelectron Spectroscopy*”) se fundamenta en el análisis de la energía de los electrones emitidos por los átomos del material cuando éste se ilumina con un haz de fotones de alta energía [37]. De esta forma, podemos obtener información química, tanto composicional como de su estado químico. En los experimentos de XPS (figura 2.23 (b)), la superficie de la muestra es irradiada en condiciones de ultra alto vacío ($<10^{-9} \text{ mbar}$) por fotones que provienen de una fuente de rayos X. Esta fuente determina la energía de excitación, $h\nu$, usándose típicamente la emisión discreta de un ánodo de *Al* o *Mg*, o bien, un haz de rayos-X monocromáticos en una instalación sincrotrón. De esta forma se produce la fotoionización y los electrones (fotoelectrones) con una energía cinética, E_k , son recolectados. E_k y $h\nu$ están relacionadas mediante la expresión de Einstein $E_k = h\nu - E_b$, donde E_b es la energía de ligadura o enlace con respecto al nivel de Fermi (E_f). El valor de E_b es característico de los átomos presentes en dicha superficie y de su entorno químico. De esta manera, los fotoelectrones detectados poseen relativamente poca energía cinética. Puesto que los niveles están cuantizados, la distribución en energía cinética consiste en una serie de bandas discretas que esencialmente refleja la estructura electrónica de los átomos en la muestra. Cada banda de un espectro XPS se designa con la letra del elemento que lo produce seguida de la nomenclatura del nivel atómico del que proceden los electrones ($1s, 2s, 2p, 3s, 3d, \dots$).

El XPS, junto con AES, es una técnica de estudio de superficies, ya que solamente los electrones que se encuentran en los átomos de la superficie (hasta 2 nm), pueden escapar del sólido y ser detectados. Los electrones fotoemitidos dentro de la superficie ($2-5 \text{ nm}$) sufren colisiones inelásticas y no tienen suficiente energía para escapar de la superficie y ser detectados. Sin embargo, al igual que en AES, la utilización de un cañón de iones para eliminar capas superficiales permite la realización de análisis XPS en profundidad. Por otro lado, la técnica XPS permite el análisis cuantitativo de la composición superficial de la muestra, ya que la intensidad

de cada pico de fotoemisión es proporcional a la concentración atómica del elemento correspondiente y a una serie de factores que pueden conocerse con gran precisión, dependientes de la naturaleza de este elemento (sección eficaz de fotoionización) y de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos (recorrido libre medio en el interior del material y función de transmisión del analizador de energías). El producto de estos factores, referido siempre al valor de una muestra patrón, se conoce como factor de sensibilidad [38].

Las medidas de *XPS* presentadas en este trabajo, se han realizado en el Centro de Astrobiología (*CAB-INTA*) utilizando un espectrómetro *Phoibos 150* equipado con una fuente de rayos X de *Mg K α* ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$), y un analizador hemiesférico de 9 channeltrons. El análisis de *XPS* de alta resolución se realizó en el *ICMM* con un espectrómetro *SPECS Phoibos 150* equipado con una fuente de rayos X de aluminio (línea *Al* con $h\nu = 1486.7 \text{ eV}$), analizando los niveles *Si2p*, *Fe2p* y *Mo3d*. Con objeto de eliminar la contaminación superficial y realizar un perfil composicional en profundidad, la superficie fue bombardeada después de la primera toma de datos, mediante un cañón de iones de *Ar $^+$* , a un potencial de *5 keV* y corrientes bajas (*nA*). Se utilizaron estas corrientes para no inducir cambios morfológicos, como ya se comentó en la técnica de *AES*. Para el análisis composicional por *XPS* se consideró una distribución homogénea de metales cerca de la superficie utilizando los factores de sensibilidad atómicos (0.27, 3.00 y 2.75 para *Si 2p*, *Mo 3d* y *Fe 2p*, respectivamente) [39]. Se ha trabajado con un analizador hemiesférico con una resolución de $\sim 0.05 \text{ eV}$ en el modo de paso de energía constante (*10 eV*) obteniéndose una resolución final en energía de *0.40 eV*.

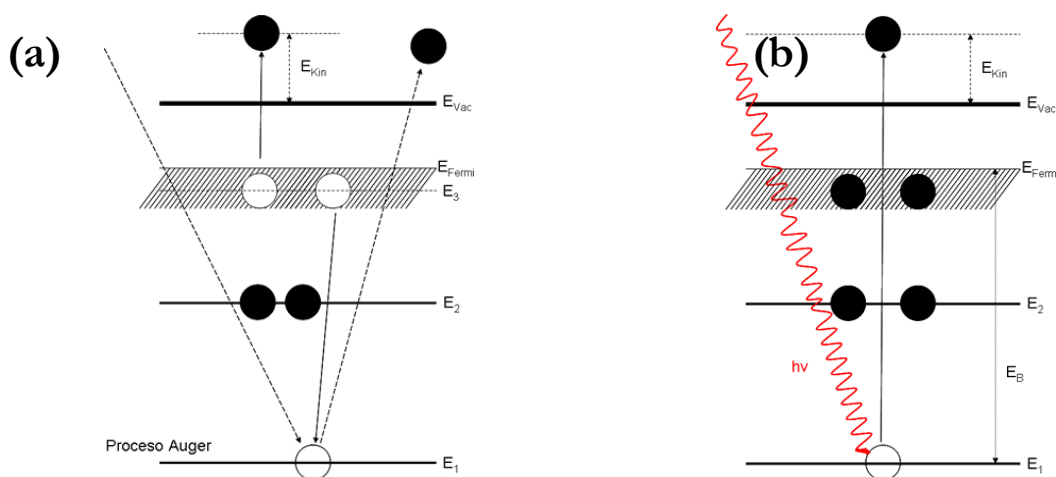


Figura 2.23: Esquema de las transiciones que tienen lugar para las técnicas de (a) AES y (b) XPS.

2.3 Referencias

- [1] J.J. Cuomo, S.M. Rossnagel and H.R. Kauffman, "Handbook of ion beam processing technology", *Noyes Publications*, 1989,
- [2] C.D. Child, "Discharge from hot CaO", *Physical Review*, **32** (5), 1911, p:0492
- [3] B. Ziberi, "Ion Beam induced pattern formation on Si and Ge surfaces", 2006. Ph.D. Thesis.
- [4] www.jenion.de. H. Schlemm. 1994.
- [5] G. Binnig, C.F. Quate and C. Gerber, "Atomic force microscope", *Physical Review Letters*, **56** (9), 1986, p:930
- [6] C.F. Quate, "The afm as a tool for surface imaging", *Surface Science*, **299** (1-3), 1994, p:980
- [7] F. Frost, D. Hirsch and A. Schindler, "Evaluation of AFM tips using nanometer-sized structures induced by ion sputtering", *Applied Surface Science*, **179** (1-4), 2001, p:8
- [8] K.L. Westra, A.W. Mitchell and D.J. Thomson, "Tip artifacts in atomic-force microscope imaging of thin-film surfaces", *Journal of Applied Physics*, **74** (5), 1993, p:3608
- [9] K.L. Westra and D.J. Thomson, "Effect of tip shape on surface-roughness measurements from atomic-force microscopy images of thin-films", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **13** (2), 1995, p:344
- [10] J.M. Bennet and L. Mattson, "Introduction to surface Roughness and Scattering", *Optical Society of America, Washinton D.C.*, 1989,
- [11] H.N. Yang, Y.P. Zhao, A. Chan, T.M. Lu and G.C. Wang, "Sampling-induced hidden cycles in correlated random rough surfaces", *Physical Review B*, **56** (7), 1997, p:4224
- [12] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A.M. Baro, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology", *Review of Scientific Instruments*, **78** (1), 2007,
- [13] A.L. Barabasi and H.E. Stanley, "Fractal concepts in surface growth", *Cambridge University Press*, 1995,
- [14] "Standard Practice for Estimating the Power Spectral Density Function and related finish parameters from Spectral Profile data", *ASTM Standard F1811-97*, 2002,
- [15] M.A. Makeev, R. Cuerno and A.L. Barabasi, "Morphology of ion-sputtered surfaces", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **197** (3-4), 2002, p:185
- [16] Y. Zhao, G.-C. Wang and T.-M. Lu, "Characterization of amorphous and crystalline rough surfaces: Principles and Applications", *Academic Press, San Diego*, 2001,
- [17] D. Tsamouras, G. Palasantzas and J.T.M. De Hosson, "Growth front roughening of room-temperature deposited oligomer films", *Applied Physics Letters*, **79** (12), 2001, p:1801
- [18] J. Krug, "Origins of scale invariance in growth processes", *Advances in Physics*, **46** (2), 1997, p:139
- [19] F. Family, "DYNAMIC SCALING AND PHASE-TRANSITIONS IN INTERFACE GROWTH", *Physica A*, **168** (1), 1990, p:561
- [20] E. Kotai, "Computer methods for analysis and simulation of rbs and erda spectra", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **85** (1-4), 1994, p:588

- [21] W.-K. Chu, J.W. Mayer and M.-A. Nicolet, "Backscattering Spectrometry", *Academic Press, New York*, 1978,
- [22] E. Rutherford and H. Geiger, "Transformation and nomenclature of the radioactive emanations", *Philosophical Magazine*, **22** (127-32), 1911, p:621
- [23] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, "Ellipsometry and polarized light", *North-Holland*, 1997,
- [24] H.G. Tompkins, "A user's guide to ellipsometry", *Academic Boston*, 1993,
- [25] D.E. Aspnes and J.B. Theeten, "Investigation of effective-medium models of microscopic surface-roughness by spectroscopic ellipsometry", *Physical Review B*, **20** (8), 1979, p:3292
- [26] M. Born and E. Wolf, "Principles of optics", *Pergamon Press, Oxford*, 1993,
- [27] G.E. Jellison and F.A. Modine, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region", *Applied Physics Letters*, **69** (3), 1996, p:371
- [28] M. Fried, T. Lohner, W.A.M. Aarnink, L.J. Hanekamp and A. Vansilfhout, "Nondestructive determination of damage depth profiles in ion-implanted semiconductors by spectroscopic ellipsometry using different optical-models", *Journal of Applied Physics*, **71** (6), 1992, p:2835
- [29] G. Ghibaudo and C. Christofides, "Effect of disorder and defects in Ion-Implanted Semiconductors: Electrical and Physicochemical Characterization", *Academic Press*, **45**, 1997,
- [30] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina and M. Cardona, "Temperature-dependence of the dielectric function and interband critical-points in silicon", *Physical Review B*, **36** (9), 1987, p:4821
- [31] M. Schmidbauer, M. Hanke and R. Kohler, "Asymmetric correlation function describing the positional ordering of liquid-phase-epitaxy Si-Ge nanoscale islands", *Physical Review B*, **71** (11), 2005,
- [32] U. Pietsch, V. Holy and T. Baumbach, "High resolution X ray Scattering: From thin films to lateral nanostructures", *Springer, New York*, 2004,
- [33] M. Schmidbauer, "X ray Diffuse Scattering from self-organized Mesoscopic semiconductor structures", *Springer, Berlin*, 2004,
- [34] J. Stangl, T. Roch, V. Holy, M. Pinczolits, G. Springholz, G. Bauer, I. Kegel, T.H. Metzger, J. Zhu, K. Brunner, G. Abstreiter and D. Smilgies, "Strain-induced self-organized growth of nanostructures: From step bunching to ordering in quantum dot superlattices", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **18** (4), 2000, p:2187
- [35] R.L. Ludwig, "Transmission Electron Microscopy", *Springer, Berlin*, 1984,
- [36] P. Auger, "The effect of a photoelectric compound", *Journal De Physique Et Le Radium*, **6**, 1925,
- [37] J.J. Pireaux and R. Sporken, "Analysis of microelectronic materials and devices", *Ed. Wiley, England*, **2.1**, 1991, p:111
- [38] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis and J.F. Moulder, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", *Perkin-Elmer Physical Electronics*, 1979,
- [39] D. Briggs and M.P. Seah, "Practical Surface Analysis", *New York: Wiley*, **1**, 1990,

CAPÍTULO 3

Correlación entre morfología e incorporación de metales en la nanoestructuración de Si por IBS

3.1 *Introducción*

Tal y como se mencionó en la Introducción, la incorporación de impurezas metálicas durante los procesos de nanoestructuración por *IBS* juega un papel relevante en los cambios morfológicos observados sobre diferentes superficies [1, 2]. De esta forma, en los últimos años se han publicado diferentes estudios que van desde la formación de conos por la incorporación de impurezas de Mo en superficies de Si [3-6], hasta la influencia de este metal para promover la formación de *nanopuntos* en dichas superficies (Si) y el efecto de la temperatura en la dinámica de formación de éstos [2]. Estudios sobre la influencia de la cantidad incorporada de estas impurezas muestran, incluso, cambios topográficos importantes en las superficies de sustratos metálicos [7]. Debido a esto, grupos teóricos han comenzado a estudiar la influencia de la presencia de estas impurezas (que han denominado como *surfactantes*) en los cambios morfológicos observados experimentalmente [8]. Se ha postulado que la incorporación de estas impurezas induce una cierta rugosidad superficial debida en parte a efectos de erosión preferencial. De esta forma, las impurezas podrían llegar a actuar como “*catalizadores*” para la formación de patrones en superficies mono-elementales, como es el caso del Si, bajo el bombardeo con iones a incidencia normal. Un efecto similar en superficies de *GaSb* acaba de ser publicado [9] donde las diferencias en la

tasa de erosión entre Ga y Sb promueve el enriquecimiento metálico (*Ga*) en las cúspides de los conos formados de acuerdo con la modulación composicional del modelo propuesto por *Shenoy et al* [10]. Por otro lado, cuando se trabaja en condiciones “limpias”, en ausencia de impurezas metálicas, *Madi et al* [1] demostraron que bajo una cierta ventana de ángulos la superficie del Si permanece plana morfológicamente demostrando la necesidad de estas impurezas para iniciar los procesos de nanoestructuración.

A consecuencia de la relevancia que han suscitado estos estudios, este capítulo aborda la posible correlación entre los procesos de nanoestructuración bajo la incorporación simultánea de metales y los cambios morfológicos observados durante la irradiación con iones de baja energía. Con este fin se plantearon experimentos sistemáticos variando distintos parámetros relevantes del proceso de erosión iónica, como flujo iónico, dosis y temperatura, con el fin de entender cómo influyen estas variables en la formación de los patrones y sus características (rugosidad, orden, longitud de onda, etc.). Para este estudio, se trabajó con una fuente *ACC-IS*, frente a la clásica *Kaufman*, la cual incorpora impurezas metálicas junto con el haz de iones tal y como se describe en el capítulo 2. Este hecho conlleva a que el sistema *ACC-IS* proporciona un mayor nivel de incorporación de impurezas metálicas, pudiendo variar en un mayor rango la cantidad de estos metales. De esta forma, se realizó un análisis composicional y químico para entender el efecto que produce la incorporación simultánea de metales en la morfología resultante. Asimismo, para dar generalidad a los resultados, se estudió posteriormente con la clásica fuente *Kaufman*.

Mencionar que la mayor parte de estos trabajos se han realizado de forma paralela a la realización de esta Tesis por los que la contribución de nuestros estudios ha significado un aporte relevante a fin de resolver esta problemática.

3.2 Morfología de superficies de Si (001) inducidas por IBS con una fuente de cátodo frío (ACC-IS)

3.2.1 Descripción de las diferentes morfologías y nanoestructuras

Durante la erosión con iones de Ar^+ bajo diferentes flujos iónicos se encontró la formación de diferentes topografías sobre las superficies de silicio. La más común entre ellas es la formación de patrones de *nanopuntos* (fig. 3.1 (d)), sin embargo en algunas muestras se observó la formación de patrones de *nanoagujeros* (fig. 3.1 (b)). Se ha de mencionar que ésta última no se ha encontrado normalmente en las diferentes topografías reportadas bajo IBS en superficies semiconductoras. Estas razones han motivado la realización de un estudio sistemático, para entender bajo qué condiciones se puede dar esta transición y cuáles son sus causas.

Para comenzar, se mostrarán las cuatro topografías observadas en superficies de Si (001) erosionado con una fuente ACC-IS bajo determinadas condiciones experimentales: *plana*, *nanoagujeros*, *mixta* y *nanopuntos*. En la figura 3.1 se presentan las imágenes de AFM de las cuatro morfologías, bajo unas condiciones determinadas de flujo y dosis de iones de Ar^+ , a $1keV$ e incidencia normal. Los *nanoagujeros* (fig. 3.1 (b)) se obtienen para condiciones de flujo y tiempo bajos $100 \mu A/cm^2$ y $10 min$, respectivamente, mientras que los *nanopuntos* (fig. 3.1 (d)) se producen a un flujo mayor, $\Phi = 260 \mu A/cm^2$, y tiempos más cortos, $5 min$, para mantener así la dosis fija. Las figuras 3.1 (a) y (c) muestran las otras dos morfologías más comunes: *mixta*, donde coexisten tanto *nanoagujeros* como *nanopuntos*, y *plana*, con $120 \mu A/cm^2$, $8 min$ y $50 \mu A/cm^2$, $14 min$, respectivamente. De una primera inspección, se observa que los patrones de *nanoagujeros* se encuentran a condiciones de bajo flujo mientras que los patrones de *nanopuntos* se forman a valores de flujo alto. Además, la transición entre ambas morfologías no es abrupta sino que aparece una morfología intermedia denominada como *mixta*. Más adelante se estudiará con más detalle la dependencia morfológica bajo diferentes parámetros experimentales.

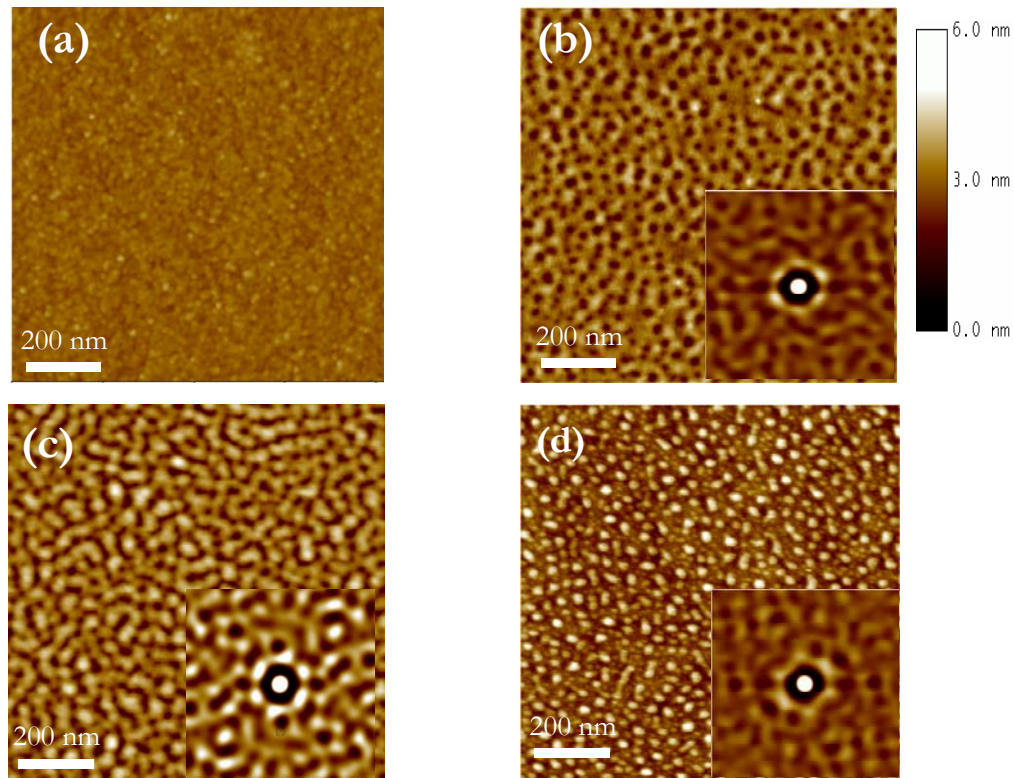


Figura 3.1: Imágenes de AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ muestran las cuatro morfologías características producidas sobre superficies de Si (001) irradiadas con iones de Ar^+ bajo incidencia normal y 1 keV, (a) Plana: $J = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ $t = 14 \text{ min}$ (b) Nanoagujeros: $J = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ $t = 10 \text{ min}$ (c) Mixta: $J = 120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ $t = 8 \text{ min}$ y (d) Nanopuntos: $J = 260 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $t = 5 \text{ min}$. La escala vertical, igual para todas las imágenes, varía entre los 0 a 6 nm. Las imágenes insertadas muestran las funciones de auto-correlación sobre un área de $400 \times 400 \text{ nm}^2$.

Para caracterizar las superficies matemáticamente se han utilizado los observables más comunes en el análisis de éstas. Estos observables, definidos en el capítulo 2, consisten en las funciones de rugosidad w , factor de estructura PSD y sesgo S . La figura 3.2 (a) muestra los perfiles típicos tomados a lo largo de las superficies de la figura 3.1. Resulta evidente, que el perfil de un patrón de *nanoagujeros* se parece al inverso que el obtenido para un patrón de *nanopuntos*. La comparación entre ambos perfiles, sugiere que la longitud de onda característica, λ , de ambos patrones *nanoagujero/nanopunto*, es bastante similar. Esta similitud puede confirmarse en la figura 3.2 (b), en la cual se muestran las funciones PSD obtenidas de sus respectivas imágenes de AFM bidimensionales. Aquellas curvas de la PSD que muestran un pico con un máximo local a $k = 1/\lambda$, indican la existencia de una inestabilidad morfológica asociada a la formación de un patrón con una distancia media λ entre ellos. Además, como ya se anticipó anteriormente, de la medida directa de los correspondientes máximos de la PSD se puede confirmar que los

patrones de *nanoagujeros* y *nanopuntos* tienen lugar para valores de k similares, 0.019 nm^{-1} y 0.02 nm^{-1} (i.e. $\lambda=52$ y 50 nm), respectivamente. Asimismo, se calculó directamente con el software de *AFM* la densidad superficial de ambas nanoestructuras, obteniendo valores cercanos a $\sim 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Con respecto al grado de orden, o longitud de correlación ξ , que presentan ambas morfologías se puede ver que es similar ya que la *FWHM* de los picos en la *PSD* muestran valores parecidos entre ellas [11]. Si seguimos el comportamiento de las curvas de la *PSD*, ambas disponen de un comportamiento similar para valores pequeños de k , es decir distancias mayores que la longitud de onda del patrón, los cuales están relacionados con el rugosado cinético de la superficie inducida por la erosión iónica a tiempos largos. Las semejanzas en los valores de rugosidad entre las diferentes morfologías que muestran un patrón, se confirma a partir de la altura máxima del pico principal de la *PSD* (similar entre ellos). Por otro lado, la existencia de un orden hexagonal a corto alcance se confirma a partir de las correspondientes funciones de autocorrelación (imágenes insertadas de la fig. 3.1). De este análisis se puede concluir que ambos patrones (*nanoagujero/nanopunto*) son comparables en términos de rugosidad superficial, longitud de onda, orden hexagonal a corto alcance y rugosidad cinética.

Una vez analizadas y comparadas las dos morfologías más relevantes, consistentes en patrones de *nanoagujeros/nanopuntos*, realizaremos el mismo estudio para las otras dos: *plana* y *mixta*. En el perfil de la morfología definida como mixta entre agujeros y puntos (fig. 3.2 (a)) se observa el grado de simetría vertical existente entre ambas morfologías en torno al valor medio de la altura de la superficie (línea discontinua). Su función *PSD* confirma la existencia de una longitud característica tal y como se ve en la fig. 3.1 (c), con una longitud de onda en este caso ligeramente mayor que la observada para los patrones de *nanoagujeros* y *nanopuntos* debido al desplazamiento del pico hacia valores menores de k . Sin embargo, la ausencia de pico en la *PSD* confirma la no formación de un patrón o longitud característica en las superficies *planas*.

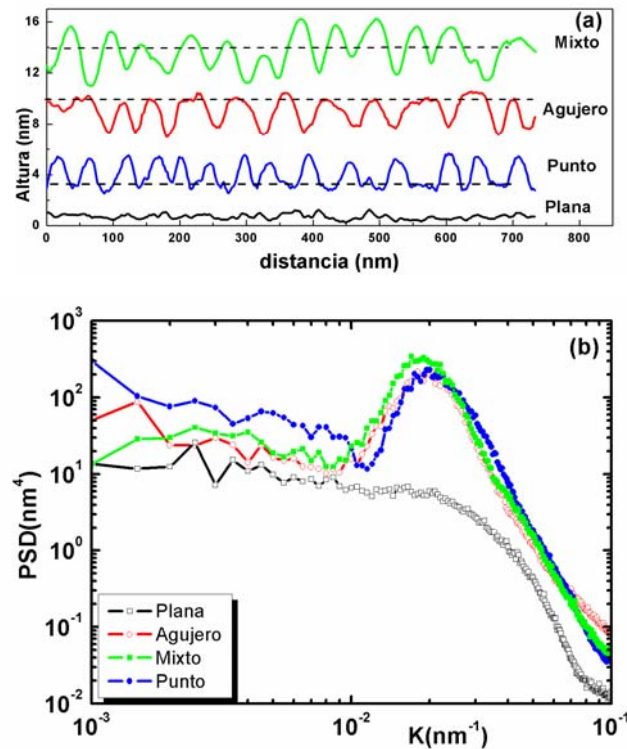


Figura 3.2: (a) Perfiles superficiales correspondientes a las morfologías, de abajo a arriba: plana, nanopunto, nanoagujero y mixto. Los perfiles son desplazados en la escala Y para mayor claridad. Las líneas horizontales muestran la altura de la superficie plana (no corresponde con la altura media). (b) funciones PSD de las imágenes de AFM de la fig. 3.1.

Los valores de la función sesgo S obtenidos de las imágenes de AFM de la figura 3.1 (a)-(d) son ≈ 0 , ≈ -0.8 , ≈ -0.02 y ≈ 0.8 , respectivamente. Aquellos que claramente muestran valores distintos de 0 confirman el dominio de una morfología de valles o crestas, relacionada con la presencia de una no-linealidad (inestabilidad) asociada con la dependencia del ritmo de erosión con las curvaturas locales de la superficie [12]. Sin embargo, para valores de S cercanos a cero hay que diferenciar bien los casos de morfologías *planas* y *mixtas*. En el caso de un patrón mixto donde la superficie muestra la coexistencia de ambas morfologías, *nanoagujero* y *nanopunto*, la superficie es simétrica en la escala vertical (alturas), mientras que posee una longitud característica en media en la escala lateral, tal y como se puede ver en la fig. 3.2 (b). Por otro lado, su rugosidad muestra valores mayores ($w \sim 0.7 \text{ nm}$) que para el caso de superficies *planas* donde $w \sim 0.2 \text{ nm}$. A fin de determinar de qué depende la formación selectiva de los diferentes patrones observados en este apartado, se realizó un estudio sistemático de las morfologías producidas para un amplio rango de valores de flujo, dosis iónica y temperatura del sustrato.

3.2.2 Dependencia de la morfología con el flujo iónico a dosis constante

En este apartado se describe la dependencia del patrón con el flujo iónico Φ , para diferentes dosis finales, es decir la variación del ritmo de erosión para una cantidad total erosionada equivalente. La evolución morfológica con Φ permite extraer información sobre los posibles mecanismos presentes. Los blancos de Si se irradiaron con flujos que van desde 40 a $260 \mu A/cm^2$ siempre trabajando bajo la condición de dosis constante entre $\sim 4 \times 10^{17}$ iones/ cm^2 – 2×10^{18} iones/ cm^2 . Todos los valores del flujo se comprobaron posteriormente midiendo el perfil erosionado entre la parte expuesta al haz y la parte cubierta mediante perfilometría.

La figura 3.3 muestra las diferentes morfologías observadas en superficies de Si (001) irradiadas bajo las condiciones de dosis fija $\sim 4 \times 10^{17}$ iones/ cm^2 en función de Φ . Para valores de Φ menores que $50 \mu A/cm^2$, la superficie bombardeada se mantiene *plana* ($S \sim 0$) sin un patrón característico y con una rugosidad similar a la muestra de Si (001) virgen ($w \sim 0.2$ nm, fig. 3.3 (a)). Según aumenta Φ , en el rango de 50 – $80 \mu A/cm^2$, comienza a observarse la formación de un patrón de *nanoagujeros* ($S \sim -0.7$) con profundidades entre los 1.5 – 2.5 nm y anchuras del orden de 30 – 40 nm (fig. 3.3 (b)). Dichos *nanoagujeros* se encuentran esparcidos sobre regiones planas dando lugar a una rugosidad ligeramente superior de ~ 0.5 nm. Según aumentamos Φ hasta los $110 \mu A/cm^2$ comienza a densificarse el patrón de *nanoagujeros* (fig. 3.3 (c)) con $S \sim -0.45$, lo que conlleva un aumento de la rugosidad ($w \sim 0.7$ nm). Estos *nanoagujeros* muestran un diámetro medio menor que los anteriores, de unos 22 nm, y un aumento en su profundidad 2.5 – 3.5 nm. Sin embargo, debe tenerse en cuenta la existencia de posibles efectos de convolución de la punta con la superficie por lo que estos valores de profundidad podrían estar subestimados. Para Φ en el rango de 110 – $190 \mu A/cm^2$, ambas estructuras (*nanoagujero/nanopunto*) coexisten, dando lugar a un patrón *mixto* ($S \sim 0.08$) que mantiene su longitud de onda, λ (fig. 3.3 (d)). La rugosidad sigue mostrando un ligero aumento hasta $w \sim 0.9$ nm. Finalmente, para flujos $\Phi > 190 \mu A/cm^2$ la morfología predominante son los patrones de *nanopuntos* (fig. 3.3 (e)), donde el sesgo aumenta hasta $S \sim 0.78$. Las alturas típicas de estos *nanopuntos* son de 2 – 3 nm y con un diámetro medio cercano a los 25 nm. Nótese la existencia de un orden hexagonal a corto alcance con independencia del tipo de nanopatrón obtenido, es decir *agujero, mixto o punto*, tal y como puede verse en las funciones de auto-correlación insertadas de la fig. 3.3 (c), (d) y (e).

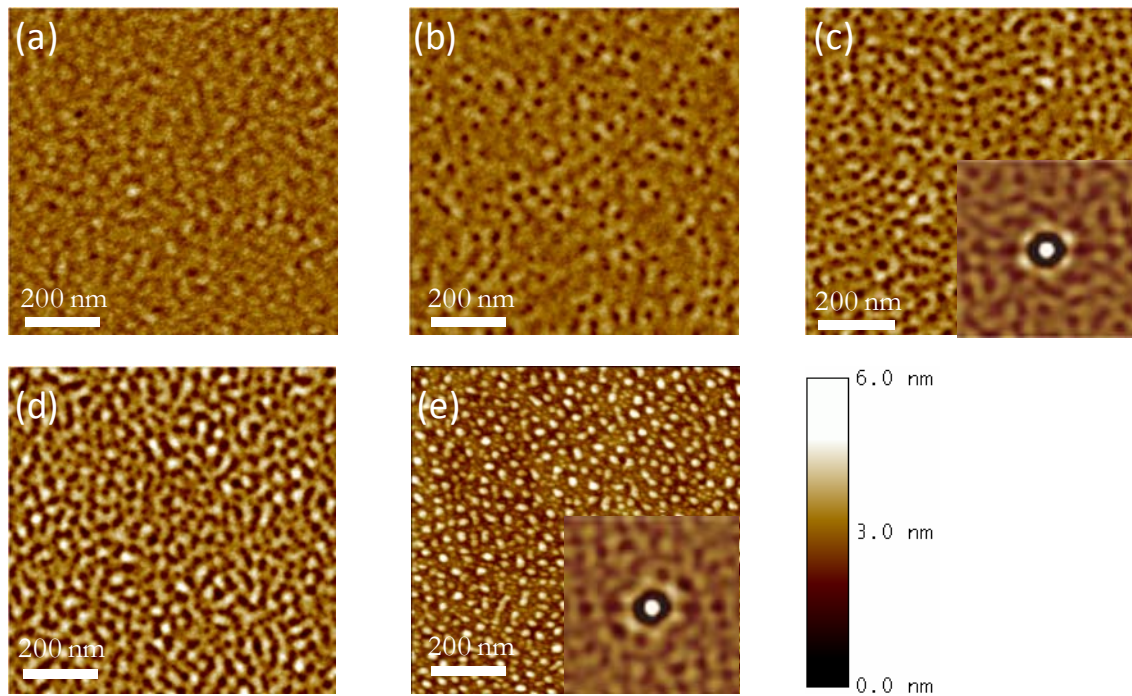


Figura 3.3: Imágenes de AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ para superficies de Si (001) irradiadas con iones de Ar a 1 keV, a una dosis fija de 4×10^{17} iones/ cm^2 y (a) $\Phi = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (plana), (b) $\Phi = 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (agujeros esparcidos), (c) $\Phi = 105 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (agujeros densos), (d) $\Phi = 170 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (mixto) y (e) $\Phi = 260 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (puntos). La escala vertical, la misma para todas las imágenes, varía entre los 0 a 6 nm. También se muestran las funciones de auto-correlación de las imágenes (c), (d) y (e) tomadas sobre regiones de $400 \times 400 \text{nm}^2$.

A continuación, en la figura 3.4 se muestra la evolución morfológica con el flujo Φ a una dosis ligeramente superior $\sim 6 \times 10^{17}$ iones/ cm^2 . Cualitativamente, los resultados son análogos a los mostrados anteriormente para la dosis más baja $\sim 4 \times 10^{17}$ iones/ cm^2 de la figura 3.3. En este caso, aumentando Φ se pueden encontrar cuatro morfologías predominantes: i) Entre $35 < \Phi < 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nanoagujeros esparcidos (fig 3.4 (a)) con una anchura típica entre los 15-35 nm distribuidos sobre superficies planas, ii) entre $50 < \Phi < 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ patrón denso de nanoagujeros (fig. 3.4 (b)) con un diámetro medio de 22 nm, en este caso también podríamos tener una subestimación debido a los ya mencionados efectos de convolución de la punta, iii) entre $70 < \Phi < 120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ un patrón mixto donde ambas estructuras de agujeros y puntos coexisten (fig. 3.4 (c)) y por último iv) a $\Phi > 240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ patrón denso de nanopuntos (fig 3.4 (d)). Para esta dosis y bajo el rango de flujo empleado $40 < \Phi < 250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, no se han observado superficies planas.

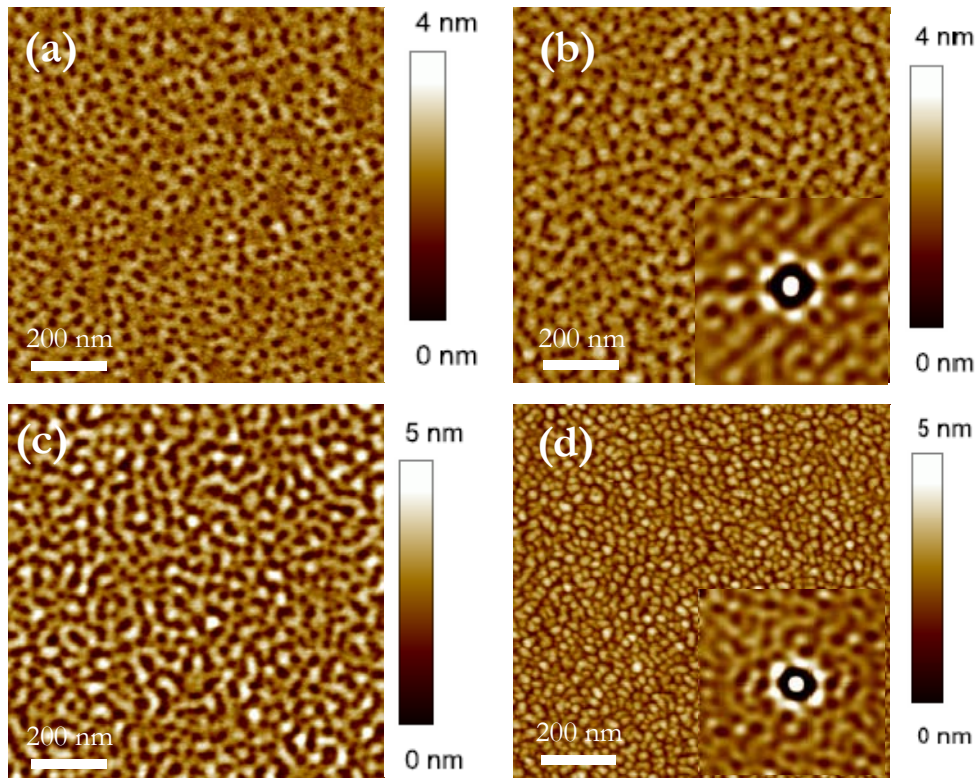


Figura 3.4: Imágenes de AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ para superficies de Si (001) irradiadas con iones de Ar^+ a 1 keV, a una dosis fija de 6×10^{17} iones/ cm^2 y (a) $\Phi = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (agujeros esparcidos), (b) $\Phi = 55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (agujeros densos), (c) $\Phi = 90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (mixto) y (d) $\Phi = 250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (puntos). También se muestran las funciones de auto-correlación de las imágenes insertadas (b) y (d) tomadas sobre regiones de $400 \times 400 \text{nm}^2$.

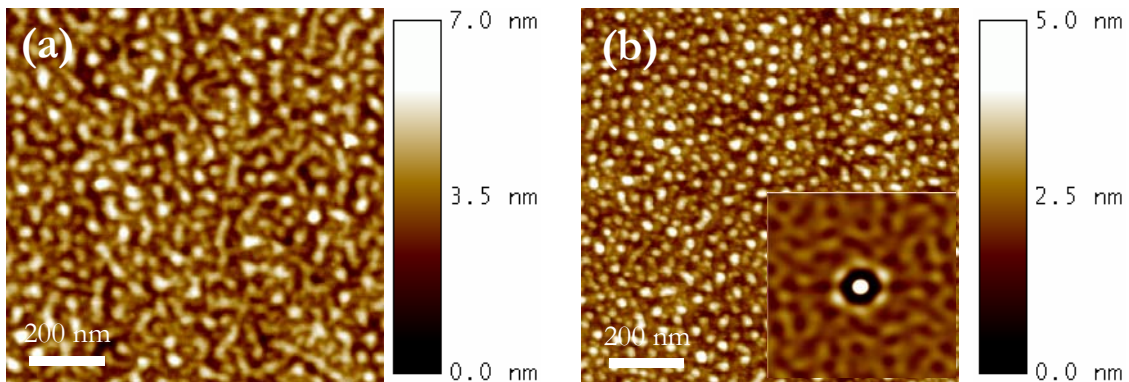


Figura 3.5: Imágenes de AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ para superficies de Si(001) irradiadas con iones de Ar^+ a 1 keV, a una dosis fija de 2.5×10^{18} iones/ cm^2 y (a) $\Phi = 85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (b) $\Phi = 250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La imagen insertada es la función de auto-correlación de la imagen de AFM sobre una región de $400 \times 400 \text{nm}^2$.

Por último, en la figura 3.5 se muestra la evolución con el flujo Φ en la condición de alta dosis $\sim 2.5 \times 10^{18}$ iones/cm². En este caso la morfología no sufre una transición de *nanoagujeros* a *nanopuntos* con el flujo, observando en todo el rango de flujos empleado una topografía de patrones de *nanopuntos*. En consecuencia, el sesgo siempre es positivo aumentando de 0.3 hasta 0.8 con el flujo. En cuanto a la longitud de onda del patrón, ésta disminuye desde los 60 nm de la fig. 3.5 (a) hasta los 54 nm en la fig. 3.5 (b).

Hasta el momento, se ha estudiado la evolución morfológica de las superficies con el flujo iónico a tres dosis distintas: 2.5×10^{18} , 6×10^{17} y 4×10^{17} iones/cm², obteniendo en el caso de la dosis más baja que la superficie evoluciona con Φ desde una morfología *plana* a *nanoagujeros-mixto-nanopuntos*. La misma secuencia puede observarse en el caso de la dosis intermedia con la diferencia de un desplazamiento de la formación de las diferentes morfologías hacia valores más bajos de flujo y con la consiguiente desaparición de la morfología *plana* para el rango de Φ empleado. Por último para el caso de alta dosis, la superficie muestra siempre un patrón de nanopuntos con independencia del flujo empleado.

3.2.3 Cuantificación de las características morfológicas en función del flujo

Las topografías se han analizado en términos del sesgo S , longitud de onda λ , y rugosidad w . Este análisis se resume en la figura 3.6 para las tres dosis mostradas anteriormente. Las diferentes morfologías se representarán mediante los símbolos: *plana* (\square), *nanoagujero* (\circ), *mixto* (\blacksquare) ó *nanopunto* (\bullet) y esta convención se mantendrá a lo largo del capítulo.

En la fig. 3.6 (a), a la dosis de 4×10^{17} iones/cm² (puntos negros), S cae de forma abrupta desde 0 (superficies *planas*) hasta valores negativos cuando algunos *agujeros* aislados comienzan a aparecer en la superficie para valores de $\Phi > 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Según aumenta Φ , la densidad de *nanoagujeros* aumenta lo que disminuye λ e incrementa el valor de S . Eventualmente, los *nanoagujeros* llegan a coexistir con los *nanopuntos* dando lugar a un patrón *mixto* con valores de S cercanos a cero para $\Phi \sim 120\text{-}170 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Finalmente, para valores de $\Phi > 190 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la morfología predominante son los *nanopuntos*, dando lugar a valores positivos en S . En la misma figura 3.6 (a) se muestra el ajuste lineal de S con Φ para el caso de baja dosis 4×10^{17} iones/cm²,

indicando de esta forma que la evolución morfológica de *nanoagujeros* a *nanopuntos* ocurre de manera lineal con el flujo iónico. Para el caso de dosis intermedia 6×10^{17} iones/cm² (puntos rojos) el comportamiento del sesgo S es cualitativamente similar al observado para la dosis más baja, pero con la diferencia del desplazamiento hacia valores menores en flujo iónico, tal y como habíamos visto anteriormente. Por último, para el caso de alta dosis la única estructura dominante es el patrón de *nanopuntos*, sin embargo se observa igualmente un aumento de S con el flujo. Es decir, S aumenta con Φ en todo el rango de dosis empleada.

En la figura 3.6 (b) se muestra la evolución de λ con el flujo a partir de los valores extraídos de las curvas *PSD* de cada imagen de *AFM* (figuras 3.3-3.5). En el caso de baja dosis (puntos negros) y valores bajos en Φ , λ es relativamente grande debido a que los *nanoagujeros* se encuentran esparcidos sobre una superficie plana. Sin embargo, para $\Phi > 80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, λ disminuye claramente con Φ desde 54 nm a 49 nm debido a la mayor proximidad de las estructuras. De esta forma, se pueden distinguir dos comportamientos distintos de λ con el flujo; para $\Phi < 110 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (flujo bajo), la longitud de onda se comportaría como $\lambda \sim \Phi^{-1/2}$ tal y como indica el ajuste lineal representado por la recta; mientras que para la condición de $\Phi > 110 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (flujo alto), λ es independiente del flujo manteniéndose constante en todo el intervalo. Si observamos el comportamiento de λ con Φ para las dos dosis superiores (puntos rojos y azules) el resultado es cualitativamente similar, es decir también en estos casos se pueden distinguir dos comportamientos distintos de λ con el flujo según el rango de este último para las tres dosis empleadas.

Para finalizar, en la figura 3.6 (c) se puede seguir la evolución de la rugosidad superficial con Φ . Observamos que w se comporta de forma lineal con Φ , para $\Phi < 120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, hasta que alcanza un máximo y luego se suaviza en valores de flujo alto. Para el caso de baja dosis (puntos negros) la rugosidad crece en todo el rango de flujo hasta llegar a un valor máximo en torno a los $210 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para posteriormente disminuir para valores más altos de flujo, $260 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En ambos flujos extremos la morfología característica es de *nanopuntos*, sin embargo la caída en rugosidad se debe a que las alturas de los *nanopuntos* para $\Phi = 260 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ son menores que las observadas para $\Phi = 210 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esto se puede confirmar en la figura 3.6 (d), donde se representan las funciones *PSD* correspondientes a cada flujo.

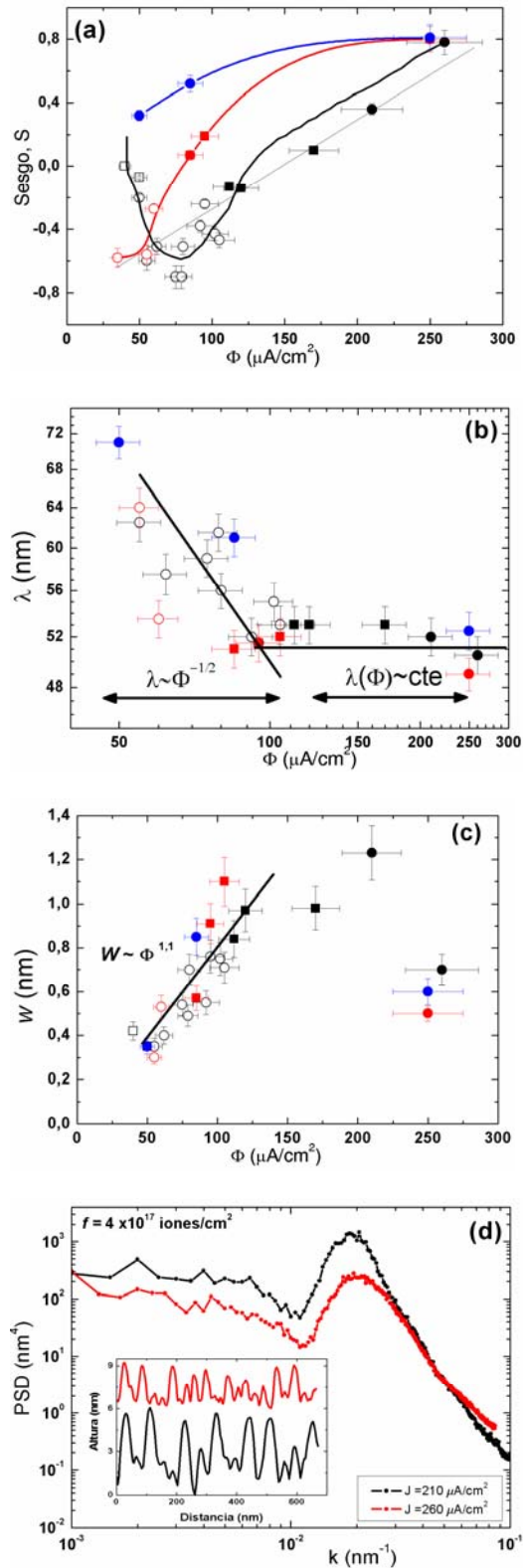


Figura 3.6: Los diferentes símbolos indican el tipo de morfologías: (\square) plana, (\circ) nanoagujero, (\blacksquare) mixto y (\bullet) nanopunto y el código de colores la dosis: negro, rojo y azul son 4×10^{17} , 6×10^{17} y 2.5×10^{18} iones/ cm^2 respectivamente. Dependencia del flujo (a) con el sesgo S . La línea continua representa el ajuste lineal de S con Φ para la dosis baja. (b) La longitud de onda del patrón, λ , donde las rectas representan el ajuste de λ con el flujo, y (c) la rugosidad, w , con el flujo. (d) Funciones PSD de los extremos de flujo (210 y $260 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) para la dosis 4×10^{17} iones/ cm^2 , donde la imagen insertada corresponde a los perfiles de alturas de los nanopuntos.

El pico de la *PSD* proporciona información adicional acerca de las alturas de los nanopatrones, ya que a su vez está relacionada con la rugosidad del sistema, tal y como vimos en el capítulo 2 en la sección 2.2.1 de AFM. Este suavizado a alto Φ puede estar asociado con un aumento del proceso de difusión de origen erosivo activado por Φ . De esta forma, una mayor intensidad del pico de la *PSD* es directamente proporcional a un aumento en las alturas de los *nanopuntos*. Esto a su vez se puede confirmar observando la figura insertada en 3.6 (d), que representa los perfiles superficiales de las alturas a cada flujo desplazados en el eje Y para mayor claridad. Nótese que la línea roja correspondiente al perfil $\Phi = 260 \mu A/cm^2$ está confinada en un rango de alturas menor ($\sim 3nm$) que los *nanopuntos* correspondientes a $\Phi = 210 \mu A/cm^2$ (línea negra) donde muestran alturas de $\sim 5-6 nm$. En general encontramos el mismo comportamiento cualitativo de la rugosidad con el flujo, como se puede observar en la fig. 3.6 (c) para las dos dosis superiores (puntos rojos y azules).

3.2.4 Dependencia de la morfología con la dosis a flujo fijo

El estudio de la evolución temporal del patrón durante la irradiación iónica es uno de los análisis más frecuentes dentro del contexto del escalado dinámico. En la mayoría de los trabajos se observa un umbral de dosis para la formación de nanoestructuras (rugosamiento), aumentando la distancia típica de los patrones de *nanopuntos* con el tiempo hasta saturarse [13-15]; es decir, la estructura está sometida a un proceso de ensanchamiento o *coarsening* hasta alcanzar un estado estacionario. Una de las características generales que se observa en este tipo de experimentos es la agrupación de los puntos con un orden hexagonal a corto alcance [13-16], así como la mejora de éste con el tiempo de irradiación [17]. Estas características solamente se contemplan en los modelos teóricos recientes [17, 18] siendo, por tanto, estos observables de alta relevancia.

3.2.4.1 Evolución temporal a flujo bajo

En la figura 3.7, se han seleccionado diferentes imágenes representativas de AFM para mostrar las diferentes nanoestructuras obtenidas al aumentar el tiempo de irradiación para un flujo fijo de $55 \mu A/cm^2$ ya que muestra una dinámica más lenta. Para tiempos de irradiación inferiores a $15 min$, la superficie permanece *plana* (fig. 3.8 (a)). Después de $\sim 20 min$ de bombardeo, aparece un patrón de *nanoagujeros*

densos en la superficie, tal y como se ve en la figura 3.7 (b). Este tipo de estructura se extiende hasta tiempos relativamente largos ($\sim 90 \text{ min}$), donde los *nanoagujeros* comienzan a ser más escasos y a esparcirse a lo largo de la superficie (fig. 3.7 (c) y (d)). Esta evolución implica un aumento en la longitud de onda del patrón λ según se aumenta el tiempo de bombardeo. En la figura 3.9 (a) se puede ver un desplazamiento gradual del pico de la *PSD* con el tiempo hacia valores más bajos de k , confirmando el aumento de λ . De hecho este aumento de λ con la dosis, para el régimen de los *nanoagujeros*, sigue una ley de potencias como $\lambda \sim t^{0.1}$ (fig. 3.9 (c), puntos negros). Después de 2 horas de irradiación la superficie se suaviza abruptamente (fig. 3.7 (e)) desapareciendo los *nanoagujeros* pero donde la superficie permanece correlacionada, dando un pico en la *PSD* (fig. 3.9 (a)). Finalmente, para largos tiempos de irradiación ($\sim 210 \text{ min}$) la superficie desarrolla una estructura clara de *nanopuntos* (fig. 3.7 (f)) con una $\lambda \sim 59 \text{ nm}$ (fig. 3.9 (c)).

Si nos fijamos en la rugosidad de la superficie, ésta aumenta siguiendo una ley de potencias, $w \sim t^{0.72}$ los valores cercanos a 1 en el exponente de rugosidad indica el carácter exponencial del incremento de éste para tiempos cortos de irradiación, hasta que a las dos horas de bombardeo la superficie se suaviza abruptamente (fig. 3.9 (d)). Finalmente, para tiempos largos de erosión se forma un patrón de *nanopuntos* donde la rugosidad aumenta de nuevo recuperando valores similares a los de antes de producirse el suavizado.

La evolución del tipo de morfología de forma cuantitativa con la dosis se representa en la figura 3.9 (e) a través del sesgo. Las medidas de este parámetro muestran valores negativos ($S < -0.2$), característicos de la morfología de *nanoagujeros*, hasta dosis cercanas a $10^{18} \text{ iones/cm}^2$. A continuación, S aumenta hasta ~ 0.3 según aumentamos el tiempo de irradiación, indicando que ha tenido lugar una transición a un patrón de *nanopuntos*. Esta representación muestra de nuevo el carácter inestable del patrón de *nanoagujeros*, ya que la superficie acaba evolucionando con la dosis hacia el patrón de *nanopuntos*.

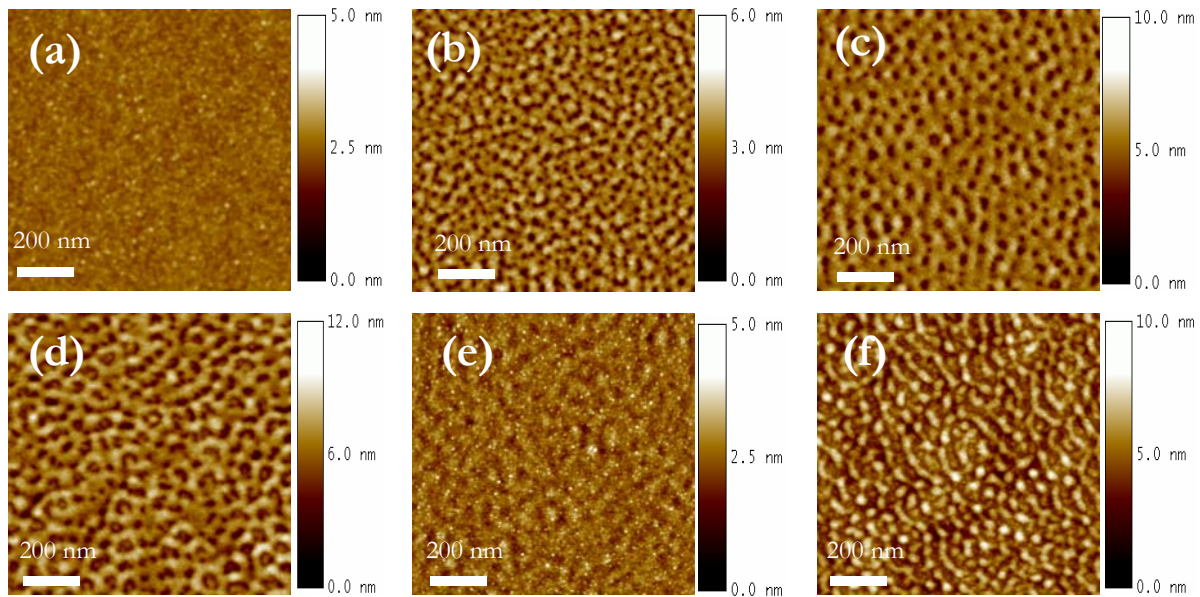


Figura 3.7: Imágenes de AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de superficies de Si (001) irradiadas bajo incidencia normal, con iones de Ar^+ a 1 keV a un flujo de $55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para tiempos de bombardeo: (a) 7 min; (b) 28 min; (c) 60 min; (d) 90 min; (e) 120 min, (f) 210 min.

3.2.4.2 Evolución temporal a flujo alto

Para condiciones de flujo alto, $\Phi=250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, incluso desde tiempos de bombardeo de unos pocos minutos ($t > 6 \text{ min}$), solamente se obtiene la formación de un patrón de *nanopuntos* (fig. 3.8). Este patrón se muestra estable incluso para tiempos largos de irradiación (fig. 3.8 (c)), al igual que ocurría en Gago *et al.* [15]. Según aumenta la dosis, el pico de la *PSD* se desplaza hacia valores más bajos de k (fig. 3.9 (b)), indicando que el patrón sigue un proceso de ensanchamiento ó *coarsening* según $\lambda \sim t^{0.17}$, algo más rápido que para el caso de flujo bajo (figura 3.9 (c)). En cuanto a la rugosidad y observando su exponente, la superficie sigue un comportamiento similar al encontrado a flujo bajo (fig. 3.9 (d)) para tiempos cortos ($t < 8 \text{ min}$). Finalmente, la figura 3.9 (e) muestra valores de *S* claramente positivos para todo el rango de dosis iónica característicos de los *nanopuntos*, mostrando un ligero aumento con la dosis.

Es importante remarcar que el grado de orden (longitud de correlación) estacionario de las nanoestructuras desarrolladas en la evolución de bajo Φ , dinámicas más lentas, es mayor ya que muestra una *FWHM* más estrecha del pico de la *PSD*, que la observada a flujo alto Φ para tiempos similares de erosión. Asimismo, la evolución temporal del *FWHM* para cada flujo (55 y $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) por

separado, indica una mejora del orden o lo que es lo mismo una mayor longitud de correlación con el tiempo de irradiación. Esta tendencia es similar a la reportada en la formación de *nanopuntos* con una fuente de iones *Kaufman* [17].

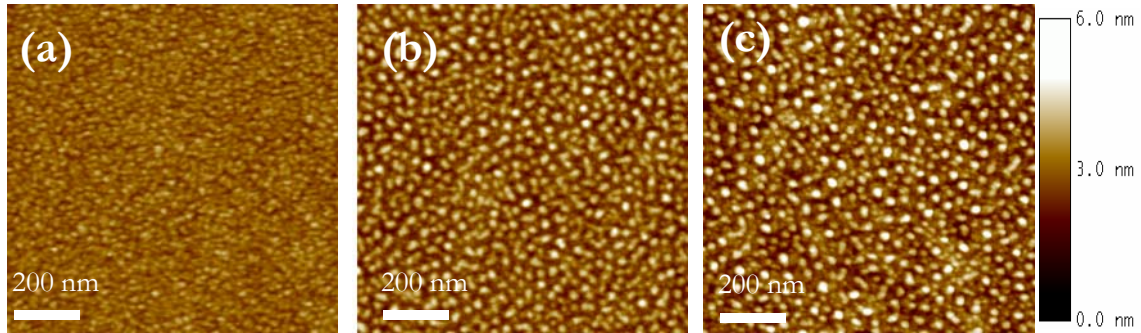


Figura 3.8: Imágenes de AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de superficies de Si (001) irradiadas bajo incidencia normal, Ar^+ a 1 keV para un flujo de $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y tiempos de bombardeo: (a) 4 min; (b) 10 min y (c) 30 min.

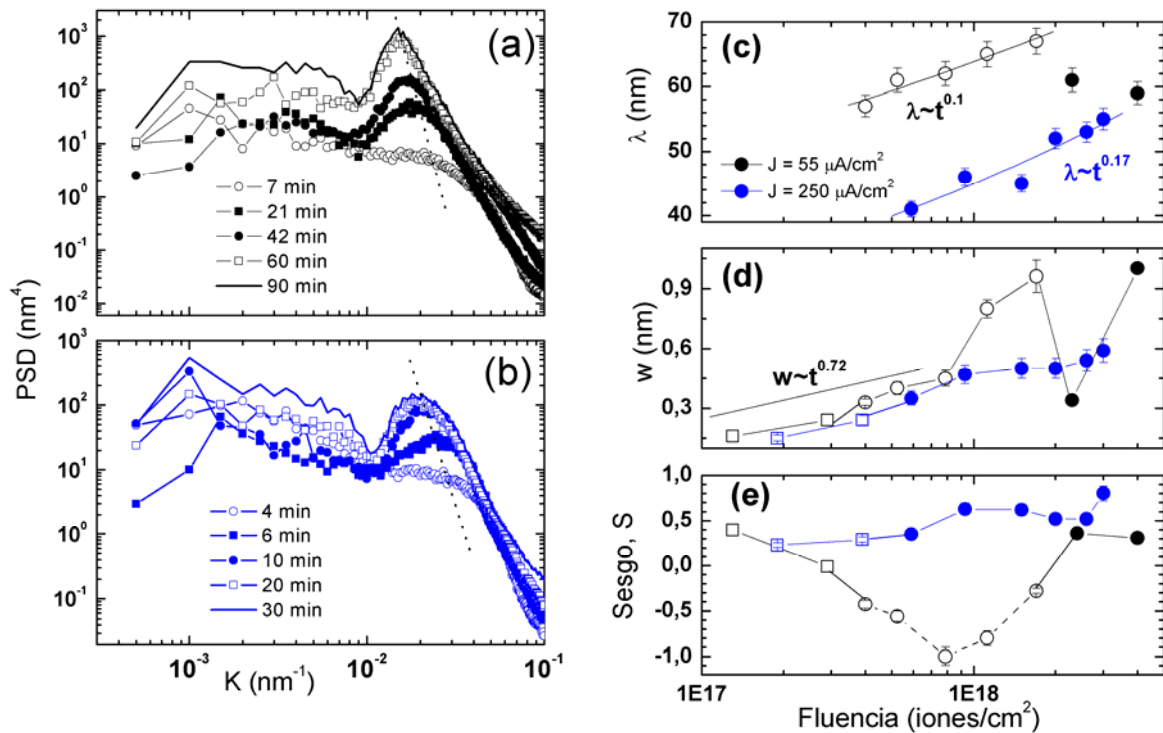


Figura 3.9: Funciones PSD de las muestras irradiadas a diferentes tiempos bajo un flujo de $55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (a) y $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (b). La línea punteada sigue el desplazamiento del máximo de la PSD hacia k más bajos al aumentar el tiempo de irradiación. Evolución temporal de la longitud de onda del patrón (c), rugosidad superficial (d) y sesgo (e) para los dos flujos indicados anteriormente. Los diferentes símbolos identifican el tipo de morfologías: (\square) plana (\circ) nanoagujero y (\bullet) nanopunto.

3.2.5 Discusión de resultados

Las diferentes morfologías observadas a lo largo de este trabajo para diferentes flujos y tiempos de irradiación se resumen en la figura 3.10. Las morfologías se han clasificado a partir de la función sesgo y se identifican con los símbolos correspondientes e indicados en la leyenda. A partir de la mera inspección visual de la distribución de símbolos se pueden obtener las siguientes conclusiones: (i) los patrones de *nanoagujeros* sólo se encuentran para valores de Φ bajo, con un límite superior de $\Phi \sim 110 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; (ii) en cambio los patrones de *nanopuntos* en el caso de Φ bajo aparecen por encima de una cierta dosis, es decir largos tiempos de irradiación. iii) La formación de patrones de *nanopuntos* (desde morfologías planas o de un patrón de *nanoagujeros*) ocurre a través de una situación transitoria de patrón *mixto* ($100 < \Phi < 200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) iv) en contraste, solamente se inducen patrones de *nanopuntos* para flujos altos ($\Phi > 200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) y tiempos de exposición $> 2 \text{ min}$. Hay que hacer notar igualmente que la morfología *plana* se encuentra a cualquier flujo siempre que el tiempo de erosión sea bajo, es decir para dosis inferiores a $\sim 4 \times 10^{17} \text{ iones}/\text{cm}^2$. Sin embargo, la morfología definida como *mixta* sólo se encuentra para flujos y dosis intermedias desplazándose su formación hacia valores de flujo más bajos a medida que la dosis aumenta. Se puede ver cómo para una dosis intermedia de $\sim 6 \times 10^{17} \text{ iones}/\text{cm}^2$, el rango de flujos en los que queda confinada la morfología *mixta* se reduce a $70\text{-}100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Por ello se puede entender que dicha morfología no se observe en la condición de flujo de $55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

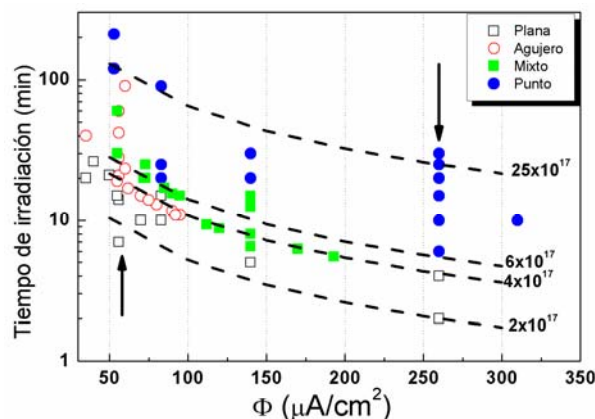


Figura 3.10: Mapeo de la morfología superficial resultante a partir de cambios en las condiciones de flujo y tiempo de irradiación por IBS. El error experimental en Φ es $\pm 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Las curvas discontinuas indican las condiciones de dosis constante, 2.5×10^{18} , 6×10^{17} y $4 \times 10^{17} \text{ iones}/\text{cm}^2$ de arriba abajo respectivamente. Las flechas indican las series temporales a alto y bajo flujo. Estos análisis han sido discutidos anteriormente.

3.2.5.1 Dependencia de la morfología con el flujo iónico a dosis constante

El estudio presentado en este trabajo sobre la influencia del flujo en las características morfológicas de las superficies nanoestructuradas por *IBS* no es muy común en el conjunto de los trabajos experimentales encontrados en superficies semiconductoras o materiales amorfizables [16, 19].

Desde el punto de vista teórico, la dependencia morfológica con el flujo resulta de vital importancia ya que la velocidad de erosión del sistema es directamente proporcional a esta variable. De hecho, dependiendo del modelo utilizado para describir la evolución de la función altura de una superficie, el comportamiento con el flujo resulta diferente, tal y como se describe en el Anexo B. Por ejemplo, en el modelo lineal de *Bradley-Harper* (*BH*) [20], donde los dos únicos términos de la ecuación son uno de origen erosivo y otro de difusión superficial de origen térmico, la dependencia de la longitud de onda con el flujo viene exclusivamente del término erosivo resultando en un comportamiento $\lambda \sim \Phi^{-1/2}$. Por otro lado, en el modelo no lineal a dos campos propuesto por *Muñoz-García et al.* [21] y que se utilizará para comparar con nuestros experimentos en el capítulo 4, la difusión superficial contribuye con dos términos, uno de origen erosivo y otro puramente térmico por lo que la dependencia con el flujo está supeditado al régimen de temperaturas aplicado. En el rango de bajas temperaturas resulta $\lambda(\Phi) \sim cte$, mientras que en el régimen de altas temperaturas $\lambda \sim \Phi^{-1/2}$ al igual que en *BH*; ya que en este caso la difusión superficial es de origen térmico y por tanto no depende del flujo de iones incidente. En el caso de que el término difusivo esté activado iónicamente resulta $\lambda(\Phi) \sim cte$, ya que todos los coeficientes de la ecuación del modelo hidrodinámico a dos campos (Anexo B) resultan proporcionales a Φ .

Tal y como se ha podido ver en la figura 3.6 (b), se pueden distinguir dos comportamientos distintos de λ con Φ según el valor de este último. Para bajo $\Phi < 120 \mu A/cm^2$, donde la morfología predominante son los patrones de *nanoagujeros*, se observa una dependencia $\lambda \sim \Phi^{-1/2}$, mientras que en la condición de flujo alto, donde la morfología es de un patrón de *nanopuntos*, se encuentra una independencia de λ con el flujo, es decir $\lambda(\Phi) \sim cte$.

Teniendo en cuenta las observaciones experimentales realizadas por otros grupos, sobre diferentes superficies como *GaSb* [16] e *InP* [22], muestran que la

longitud de onda del patrón es independiente de Φ para diferentes rangos que van desde $1-4 \times 10^{15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $6.2 \times 10^{14} - 5 \times 10^{15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Nótese que un ion con una única carga positiva de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ equivale a $\sim 6.24 \times 10^{12}$ iones/ $\text{cm}^2 \text{ s}$.

En nuestro comportamiento $\lambda(\Phi) \sim \text{cte}$. se encuentra en un rango similar de flujo $6.2 \times 10^{14} - 2 \times 10^{15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, mientras que el comportamiento de $\lambda \sim \Phi^{-1/2}$ se encuentra para un rango inferior ($1.8 \times 10^{14} - 6.2 \times 10^{14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) a los mostrados anteriormente para el caso de *GaSb* e *InP*. Aunque los resultados mostrados en este capítulo, en los que se muestra la independencia de λ con el flujo para $\Phi > 110 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, coinciden con la bibliografía, siendo la morfología en ambos casos preferentemente de *nanopuntos*; sin embargo la evolución del patrón para condiciones de flujo bajo, donde no ha ocurrido aún ninguna transición morfológica y los patrones dominantes son los *nanoagujeros*, no es compatible con la inestabilidad *BH*, ya que la temperatura del sustrato durante nuestros experimentos se encuentra por debajo de los $60 \text{ }^\circ\text{C}$; insuficiente para este régimen *BH*.

Cabe mencionar otro estudio sobre superficies de Si, en el que los autores invocan la presencia de barreras de energía *Ehrlich-Schwoebel* (*ES*) [23] para flujos por debajo de los $220 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ mientras que para la condición de flujo alto el tamaño de los *nanopuntos* decrece como una función $\sim 1/\Phi^{1/2}$ [23]. Este resultado resulta controvertido ya que la difusión por barreras *ES* requiere superficies cristalinas [24], y por tanto contribuye para materiales que no se amorfizan durante *IBS*, como es el caso de los metales. Sin embargo tal y como se podrá ver en las próximas secciones, resultados de *RBS* y *TEM* confirman la presencia de una capa amorfa superficial incluso a bajo flujo $\Phi < 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que descarta la influencia de barreras *ES* por difusión.

Tanto la disminución de la longitud de onda de los *nanoagujeros* para flujo bajo $\Phi < 120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a razón de $1/\Phi^{1/2}$, como la transición morfológica del patrón de *nanoagujeros* a *nanopuntos* con Φ , observado únicamente para dosis $< 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, no se pueden explicar únicamente con mecanismos meramente de erosión y difusión superficial; por lo que hay que tener en cuenta la presencia de otros mecanismos que serán discutidos más adelante.

3.2.5.2 Dependencia de la morfología con la dosis o tiempo de irradiación

Como se puede ver en el capítulo 1, la evolución de los patrones con el tiempo de erosión ha sido una de las principales observaciones estudiadas por los grupos desde el trabajo pionero de *Facsko et al* [14]. Aunque aquí se discuten superficies de Si, el comportamiento sobre otros blancos como el *GaSb* [13, 25] e *InP* [22, 26] es cualitativamente similar. Básicamente, el patrón experimenta un proceso de ensanchamiento, hasta que se produce la saturación para tiempos largos. Sin embargo, esta dinámica, en términos de *cross-over* entre el régimen de *coarsening* y saturación, puede ser bastante diferente según el tipo de blanco y el flujo utilizado.

En el trabajo pionero de nanoestructuración en superficies de Si [15], la saturación tiene lugar a dosis más altas ($\sim 4 \times 10^{19}$ iones/cm²) que las observadas sobre otros blancos [13, 26]. Sin embargo, en el estudio donde la superficie de Si se erosiona bajo la presencia simultánea de metal Mo, se estima que la longitud de onda se satura a dosis cercanas a $\sim 7 \times 10^{17}$ iones/cm² [2], que es un valor más cercano a nuestras observaciones donde la saturación en la dinámica tanto de flujo alto (*nanopuntos*) como en la de flujo bajo (*nanoagujeros*) se produce para valores cercanos a $\sim 1 \times 10^{18}$ iones/cm².

Asimismo, podemos comparar los exponentes de *coarsening* obtenidos mediante la ley de potencias $\lambda \sim t^n$ antes de la saturación. Para el caso del trabajo pionero en Si se encontró un exponente $n \cong 0.2$ [15]. Como se puede ver en la fig. 3.9 (c) los exponentes de *coarsening* encontrados en nuestros experimentos ($n \cong 0.17$ y 0.1) están en consonancia con observaciones anteriores realizadas sobre el mismo material.

La evolución temporal de la rugosidad superficial en blancos de Si, estudiada por diversos grupos [15, 27-29], muestra en todos ellos un aumento abrupto con el tiempo seguido del estado de saturación. De esta forma, la ley de potencias $w \sim t^\beta$ con β alto indica realmente un crecimiento de tipo exponencial, ya que el β mostrado está cerca de la unidad ($\beta \sim 1$). Este resultado también se encuentra en consonancia con nuestros experimentos, donde se encuentra un $\beta \sim 0.72$ (ver fig. 3.9 (d) para tiempos largos. Mientras que donde los efectos no-lineales son los predominantes, las ecuaciones sugieren un crecimiento más lento para la rugosidad. Así, encontramos que la saturación en la rugosidad se alcanza para $\sim 1 \times 10^{18}$

iones/cm² frente a los $\sim 7 \times 10^{17}$ iones/cm² de trabajos anteriores sobre la misma superficie [2].

3.2.5.3 Dependencia de la morfología con la temperatura

Teóricamente, la formación y evolución de las nanoestructuras generadas por *IBS* se describe desde el balance entre los procesos de suavizado y la inestabilidad inducida por la dependencia del ritmo de erosión con la curvatura local de la superficie [30, 31]. Por tanto, entre los parámetros relevantes del proceso, la temperatura del sustrato durante el proceso de *IBS* juega un papel importante en los procesos de nanoestructuración por el control de los procesos de difusión superficial. Sin embargo, en contraste con otras variables estudiadas previamente como flujo y dosis, no se han encontrado muchos estudios del efecto de la temperatura T en la formación de patrones de *nanopuntos*. La falta de estudios se debe principalmente a las limitaciones experimentales para cubrir un amplio rango de temperatura, ya que se necesitan diseños específicos en los portamuestras sin que el resto de componentes del sistema se vean afectados. Cabe destacar cuatro estudios fundamentales del efecto de T en diferentes superficies:

- i) En el caso de *GaSb* no se apreciaron cambios importantes con la temperatura en la formación de patrones en el rango de $213 - 333$ K, sugiriendo que el principal mecanismo de difusión es de origen erosivo frente al térmico [16].
- ii) Por el contrario la formación de *nanopuntos* en superficies de *InP* en el rango de $268 - 335$ K muestra un aumento de la longitud de onda así como en la altura de los patrones con la temperatura, además se observó un cambio de simetría, de orden hexagonal a cuadrado a 335 K [22, 32].
- iii) El efecto de la temperatura en superficies de Si fue reportado por nuestro grupo (*Gago et al.* [33]) al irradiar con un flujo de iones de $240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a una dosis fija de 9×10^{17} iones/cm². En este trabajo se muestra que la longitud de onda permanece constante en el rango de $325 - 425$ K, decrece entre $425 - 525$ K, mientras que para mayores temperaturas el patrón desaparece dejando una superficie sin patrones y con muy baja rugosidad superficial. La disminución de λ con T no puede ser explicado en el contexto de *BH*, por lo que se necesita de la aplicación de nuevos escenarios para el entendimiento de los resultados obtenidos.
- iv) Por último, otro estudio realizado en superficies de Si muestra que el tamaño de los *nanopuntos* aumenta según se incrementa T bajo la presencia de barreras

ES, en el caso de flujo bajo, mientras que en el rango de flujo alto el tamaño de los *nanopuntos* decrece con la temperatura [23]. Sin embargo, la aplicación de barreras *ES* no es consistente con la amorfización del *Si* incluso a flujo bajo.

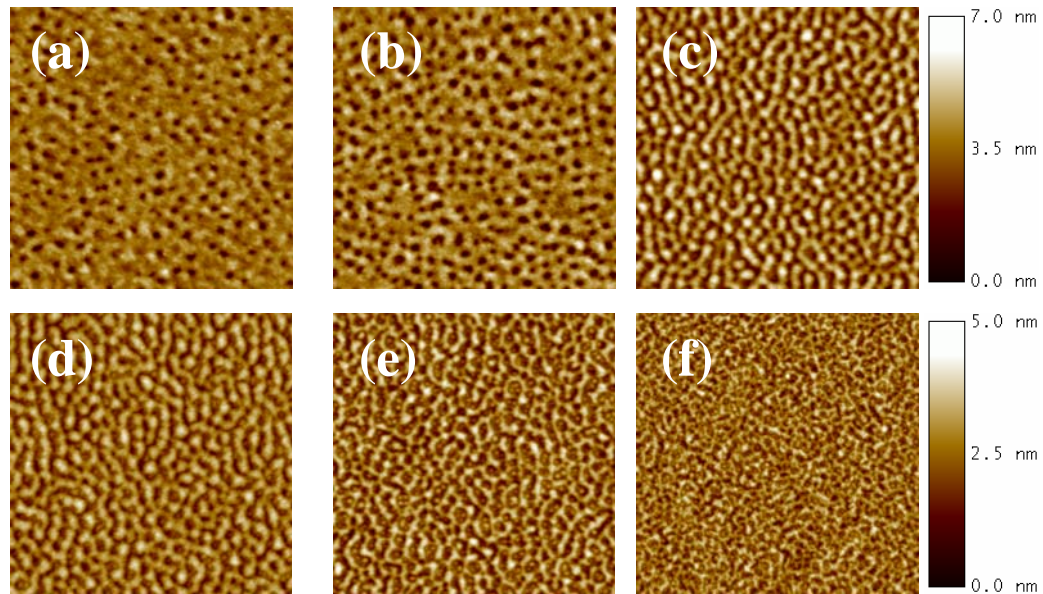


Figura 3.11: Imágenes de AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ para la irradiación con Ar^+ a 1 keV bajo incidencia normal sobre superficies de Si (001) a $\Phi = 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y una dosis de $7 \times 10^{17} \text{ iones}/\text{cm}^2$ a: (a) 290 K, (b) 333 K, (c) 398 K, (d) 483 K (e) 573 K y (f) 710 K. La escala vertical para las imágenes (a) – (e) varía entre los 0 y 7 nm, mientras que para (f) se encuentra entre los 0 y 5 nm.

Con el fin de profundizar en la comprensión de los mecanismos que gobiernan la formación de los patrones de *nanoagujeros* y compararlos con las observaciones realizadas en la formación de patrones de *nanopuntos* en ref. [33], exploramos la dependencia de la morfología con la temperatura del sustrato en un rango que va desde los 290 – 710 K. Para cubrir el rango de temperaturas indicado, se han utilizado dos porta-muestras diferentes. Por un lado para el rango de baja T (290 – 333 K) se diseñó un porta-muestras refrigerado mediante agua, mientras que para el rango de alta T (333 – 710 K) se diseñó un sistema específico para calentamiento. Los experimentos se realizaron bajo las condiciones de flujo y dosis en la que la morfología de *nanoagujeros* fuese la predominante sin aplicar calentamiento, lo que corresponde a $\Phi = 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y una dosis de $7 \times 10^{17} \text{ iones}/\text{cm}^2$.

En la figura 3.11 se muestran las imágenes de *AFM* de la evolución morfológica con la temperatura. Estas imágenes revelan que los patrones de *nanoagujeros* sólo se encuentran para temperaturas de 290 K y 333 K (fig. 3.11 (a)-(b), respectivamente) tal y como se deriva del valor de *S* mostrado en la figura 3.12. En ambos casos, se utilizó el porta-muestras de refrigeración y no se aplicó ninguna fuente externa de calentamiento. El primer valor de temperatura corresponde al experimento de refrigeración por agua del sustrato, mientras que el segundo valor de temperatura corresponde a la temperatura ocasionada simplemente por la irradiación iónica sin refrigeración. En este rango de temperatura ($T < 350$ K) el patrón de *nanoagujeros* se densifica ligeramente dando lugar a una disminución en la longitud de onda (fig. 3.13 (a)-(b)), con el consecuente aumento del sesgo por dicha densificación (fig. 3.12). Este comportamiento de la longitud de onda es similar al observado en los experimentos con el flujo a dosis constante; donde λ disminuye al aumentar Φ . Si aumenta la temperatura, los *nanoagujeros* desaparecen dando lugar a una morfología *mixta* (fig. 3.11 (c), (d), (e)), hasta que se produce un suavizado de la superficie a $T = 710$ K (fig. 3.11 (f)).

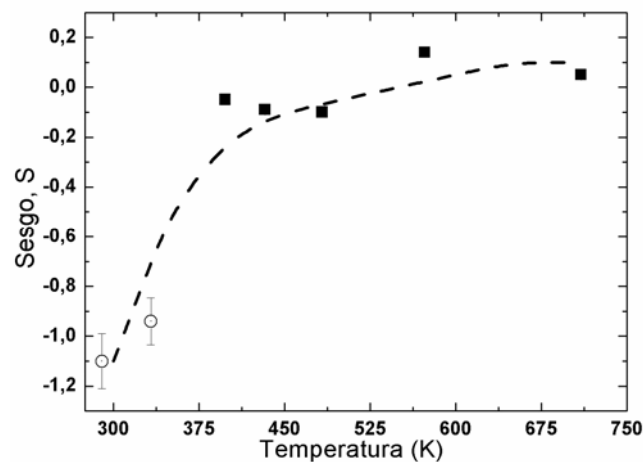


Figura 3.12: Sesgo de las imágenes de *AFM* de la fig. 3.11 en función de la temperatura del sustrato

Las funciones *PSD* (fig. 3.13 (a)) de las imágenes de *AFM* (fig. 3.11), revelan la presencia de un pico asociado a la distancia entre patrones incluso para el caso de la superficie suavizada a $T = 710$ K, que se desplaza hacia valores mayores en k lo que se traduce en una disminución de λ en el rango mostrado de temperatura. En la figura 3.13 (a) también se dibuja la curva teórica esperada (trazo discontinuo) para una superficie en la que la morfología venga definida únicamente por un proceso de difusión térmico [33]. Este comportamiento es consistente en las curvas *PSD* para

valores altos de k , o lo que es lo mismo para longitudes de escala pequeñas, menores que la longitud de onda λ , y altas temperaturas $T > 480 \text{ K}$. Para estos valores la superficie comienza a suavizarse (fig. 3.13 (c)) y la altura relativa del pico de la *PSD* correspondiente es apreciablemente más baja que en el caso de bajas temperaturas indicando que la superficie se suaviza debido a procesos de relajación por difusión térmica. Las imágenes de *AFM* de la fig. 3.11 muestran cómo los *nanoagujeros* desaparecen para temperaturas superiores a los $\sim 350 \text{ K}$. Esta observación es consistente con el hecho de que los *nanoagujeros* sólo se produzcan a condiciones de flujo bajo y dosis intermedias (ver fig. 3.6 (b)).

El comportamiento de λ con T se puede seguir en la fig. 3.13 (b) (puntos negros), observándose un comportamiento similar al encontrado en su momento en la ref. [33] para un patrón de *nanopuntos* (puntos rojos). Para una mejor comparación entre ambos estudios se representan conjuntamente los datos en las figuras 3.13 (b) y (c). Si recordamos la evolución temporal del patrón de *nanopuntos* (a flujo alto) y los *nanoagujeros* (flujo bajo) de la fig. 3.9, la longitud de onda que presenta un patrón de *nanoagujeros* es siempre mayor que la correspondiente a un patrón de *nanopuntos*, lo cual es consistente con los resultados de la fig. 3.13 (b); mostrando una disminución de λ con T más abrupta en el caso de los *nanopuntos*. Por el contrario, la evolución de la rugosidad superficial (fig. 3.13 (c)) en el caso de los *nanoagujeros* (puntos negros) muestra dos regímenes en relación con la T . Primeramente la rugosidad aumenta hasta alcanzar un valor máximo en torno a los $433 - 453 \text{ K}$, con una región donde w es constante, similar a la mostrada para la evolución de los *nanopuntos* (puntos rojos) coincidiendo en el mismo rango $440 - 500 \text{ K}$. Posteriormente la rugosidad decrece ininterrumpidamente para $T > 500 \text{ K}$, mostrando igualmente una disminución más acusada para la evolución de los *nanopuntos* (puntos rojos). Una razón por la cual la caída, tanto de w como de λ , sea más pronunciada en el caso de la evolución del patrón de *nanopuntos* [33], puede deberse a que en este caso el flujo iónico utilizado ($240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) es más de tres veces superior que en el caso del patrón de *nanoagujeros* ($\sim 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). De esta forma, la difusión superficial se vería favorecida por la contribución de otro término, en este caso de origen erosivo.

Como ya habíamos adelantado al principio de este apartado, la evolución de la longitud de onda de los patrones con la temperatura no se entiende bajo el contexto de los modelos lineales o no-lineales, donde un dominio de la difusión de origen térmico implicaría un aumento de λ con T frente a la disminución

ininterrumpida de la fig. 3.13 (b). Conviene recordar que la fuente de iones *ACC-IS* utilizada en los experimentos mostrados en este capítulo, incorpora impurezas metálicas en la superficie de las muestras que podrían contribuir en los procesos de difusión.

Aunque la evolución con la temperatura en la ref. [33] del patrón de *nanopuntos* mostrado en la fig. 3.13 (b) (puntos rojos) se realizó con una fuente *Kaufman*, donde no se espera un aporte de impurezas metálicas, se comprobó mediante medidas de *RBS* que todas las muestras contenían un contenido de metal en torno al 2 %, quizás procedente de los alrededores del porta-muestras o bien del sistema de sujeción de las muestras.

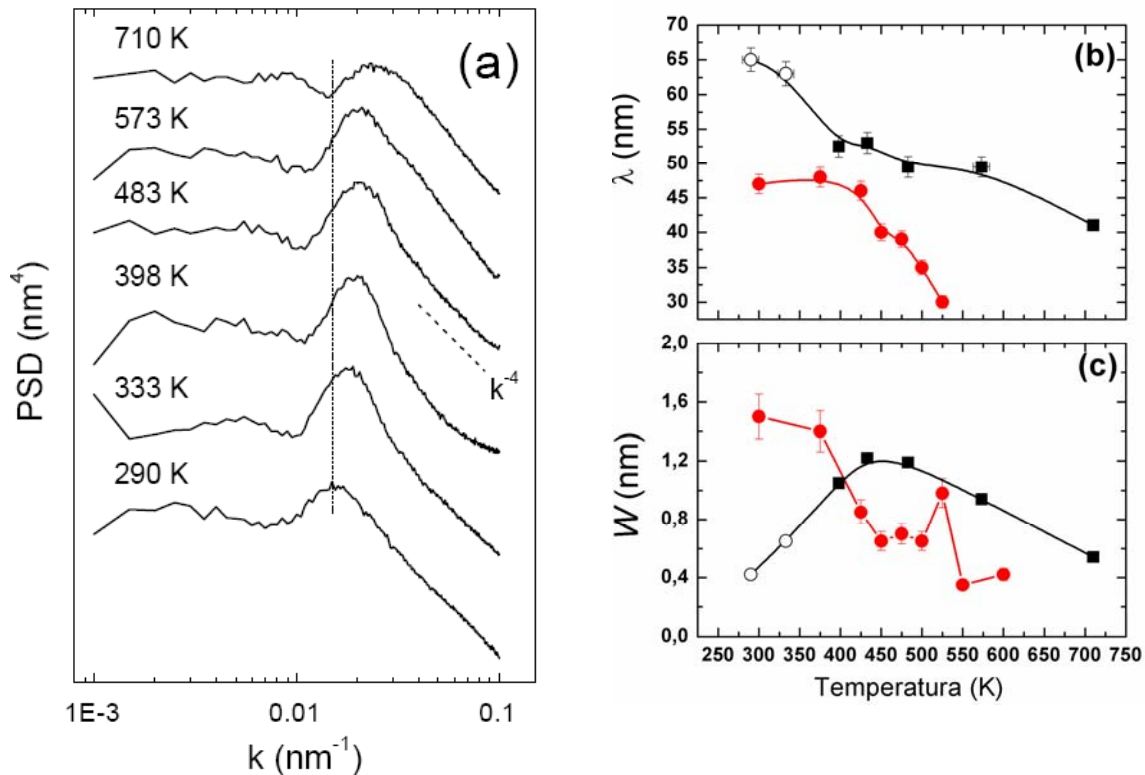


Figura 3.13: Panel izquierdo: (a) Funciones PSD para muestras irradiadas a $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ con temperaturas de sustrato de 290, 333, 398, 483, 573 y 710 K. La línea discontinua nos indica el comportamiento esperado para una dependencia de la PSD $\propto k^{-4}$. La línea vertical indica la posición del pico para la temperatura T más baja. Panel derecho: cambio de la longitud de onda λ (b) y la rugosidad w (c) con la temperatura T para la evolución de los nanoagujeros (puntos negros) y la de los nanopuntos de la ref. [33] (puntos rojos).

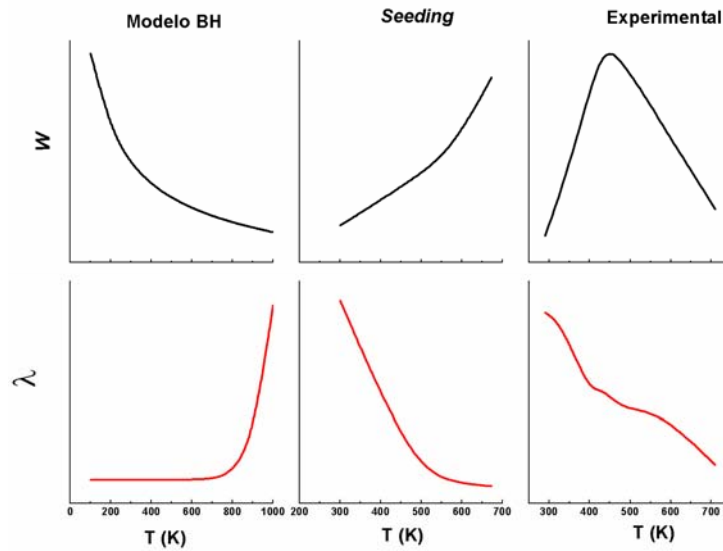


Figura 3.14: Evolución morfológica de λ y w según el modelo lineal BH [20], el efecto del seeding visto en [5, 6] y los resultados experimentales para el patrón de nanoagujeros mostrados en este capítulo.

Hay que prestar especial atención al efecto de “*seeding*” (incorporación de metales en la superficie) durante los procesos de *IBS* y su contribución en la morfología resultante. Bajo este contexto, y comparando también con la evolución esperada en el modelo lineal de *BH* (donde la difusión es de origen térmico), se realizará una comparativa de la evolución de λ y w con la temperatura para los distintos mecanismos. Este análisis se muestra en la figura 3.14, tanto para el efecto del *seeding*, como el modelo lineal *BH* y los resultados experimentales de la evolución morfológica de los *nanoagujeros* de este capítulo.

En la fig. 3.14 el efecto del *seeding* en superficies de Si, se realiza a partir de los resultados encontrados por *Tanemura* [5, 6] y recientemente confirmados por *Ozaydin* [2] en la formación de patrones de *nanopuntos* sobre la misma superficie [34, 35]. Conjuntamente, se representa la dependencia bajo el modelo lineal *BH* [20] donde la difusión superficial dominante es de origen térmico. Por último, se muestra el comportamiento de los resultados experimentales encontrados en la fig. 3.13. La figura sugiere la importancia del efecto de *seeding* en el rango de temperaturas de 300 a 450 K, donde la rugosidad superficial aumenta con T . A altas temperaturas, $T > 450$ K, el efecto de *seeding* se hace menos relevante, lo que provoca una disminución de la rugosidad a consecuencia presumiblemente de la difusión térmica. Si recordamos, a muy altas temperaturas ($T \sim 700$ K) la superficie del Si comienza a recrystalizarse y los procesos a través de la difusión de barreras en

escalones comienzan a ser relevantes [36]. Este último resultado parece consistente con *Ozaydin et al* [35], donde señala que la evolución morfológica a muy altas temperaturas ($T \sim 850$ K) en superficies de Si con *seeding* es cualitativamente similar al comportamiento esperado en ausencia de *seeding*.

Aunque los principales mecanismos involucrados en la formación de nanoestructuras por *IBS* junto con la incorporación simultánea de metales (“*seeding*”) sobre diferentes materiales no están claros aún, se han formulado diferentes hipótesis sobre el papel de este fenómeno *seeding*. Entre ellas cabe destacar el estudio de *Webner y Hajicek* [37] al bombardear un sustrato de Cu junto con semillas de Mo. Los autores sugirieron que los átomos de *Mo* migrarían hacia la superficie dando lugar a regiones con alta concentración lo que permitiría, dado su menor rendimiento de erosión, la protección de áreas bajo las cuales se generan los lugares de nucleación para el crecimiento de los conos. Una aproximación diferente fue propuesta por *Begrambekov* [38], tras irradiar superficies de *Cu* junto con semillas de *W* sugirió que una alta concentración de átomos de *W* en un punto de la superficie provocaría un incremento de la tensión superficial en esa región formando protuberancias que reducirían dicha tensión generada. En ambas aproximaciones, el crecimiento de conos metálicos se ve favorecido a altas temperaturas lo que sugiere que la migración de átomos de *seeding* juega un papel relevante en los procesos de nanoestructuración. Recientes resultados para la formación de patrones de *nanopuntos* a partir de *seeding* de Mo apoyan la teoría de *Begrambekov* [35], demostrando que dicho fenómeno provoca un aumento en la tensión superficial que podría inducir la formación de *nanopuntos* en superficies de Si [34].

Por otro lado, a partir de los resultados de *Tanemura et al.* [5, 6] donde el aumento de temperatura muestra un efecto positivo en la formación de conos debido a la difusión de los átomos de las semillas, se espera que una comprensión de la dependencia de los procesos de nanoestructuración con la temperatura pueda dar las claves necesarias para conocer los mecanismos subyacentes durante el *seeding* de superficies de Si. Así, para entender las diferencias con *T* tanto para la evolución de patrones de *nanoagujeros* como de *nanopuntos*, así como su transición morfológica con el flujo, se necesita evaluar la posible influencia de *seeding* en los cambios morfológicos observados.

3.3 *Correlación entre la morfología y el contenido de metal*

En la literatura, se han encontrado transiciones morfológicas de patrones en superficies a partir de cambios en la energía del ion y el ángulo de incidencia con la superficie, variables directamente relacionadas con cambios en la distribución de la cascada de colisiones generada por el ion en el sólido. Por otro lado, en superficies metálicas se han observado transiciones morfológicas por cambios en la temperatura del sustrato [31]. Sin embargo, nunca han llegado a observarse estas transiciones a partir de cambios en el flujo y la dosis iónica, tal y como se ha mostrado a lo largo de este capítulo. Por ello se muestra de especial importancia el estudio de la posible influencia de *seeding* de metal en estos cambios morfológicos.

3.3.1 **Cuantificación del metal procedente de la fuente ACC-IS**

En el capítulo 2, se indicó que la fuente *ACC-IS* proporciona un aporte de metales junto con el haz de Ar^+ debido a las propiedades de la descarga. Uno de los parámetros que controla dicho aporte es la potencia (o corriente) de descarga, siendo el flujo iónico proporcional a este parámetro. Si recordamos, en secciones anteriores de este capítulo, se ha observado que dejando fija una de las variables, flujo o dosis iónica, se induce una transición morfológica de *nanoagujeros* a *nanopuntos*, por lo que resulta necesario realizar una caracterización composicional de las diferentes morfologías encontradas a fin de estudiar posibles correlaciones entre la cantidad de metal y la morfología inducida.

Contemporáneo a este trabajo de investigación, se observó que la incorporación simultánea de metales durante el proceso de erosión introduce nuevos escenarios en la nanoestructuración por *IBS*. Uno de los trabajos pioneros donde se muestra la necesidad de incorporación de *Mo* durante la formación de patrones de *nanopuntos* en superficies de Si abrió una nueva línea de investigación [2]. Después de este trabajo han surgido otros, tanto desde el punto de vista experimental [1, 7], donde se estudió la modulación morfológica a partir de cambios en la cantidad de impurezas presentes, como teóricos [8, 10]. En base a estas consideraciones, en este apartado, se tratará de establecer si el *seeding* durante el proceso de *IBS* puede influir en los cambios morfológicos. Para responder a esta cuestión, se analizaron mediante *RBS* dos muestras características de los dos tipos de patrones encontrados: *nanoagujeros* y *nanopuntos*. En la figura 3.15 se muestran los

espectros experimentales de RBS en modo canalización (RBS/C) a lo largo de la dirección (001) para superficies que muestran tanto patrones de *nanoagujeros* como *nanopuntos* para la misma dosis y bajo condiciones de flujo $\Phi = 70 \mu A/cm^2$ y $260 \mu A/cm^2$, respectivamente. También se representa el espectro para una superficie de Si (001) no irradiada con el objeto de establecer el efecto de amorfización. La geometría en modo canalización permite separar la contribución del silicio amorfo (*a-Si*) creado en superficie, del cristal de silicio en volumen (*c-Si*). La comparación entre los espectros, para superficies irradiadas y no-irradiadas, nos revela cómo los procesos de nanoestructuración a baja energía inducen una capa superficial muy fina de silicio amorfo (*a-Si*). Este resultado se deriva con la comparación directa del pico de Si en superficie en la muestra no irradiada, donde la señal en las muestras irradiadas es mayor. El espesor de la capa de silicio amorfo (*a-Si*) es de $\sim 5nm$, tal y como se deriva de los ajustes mediante el software RBX [39] estando en el límite de resolución de la técnica (5-10 nm). La alta señal de descanalización (intensidad del espectro de RBS/C en el rango de energía por debajo de la señal del pico de superficie del Si debido a los proyectiles no-canalizados) en las muestras irradiadas con respecto al blanco de Si (001) proporciona una evidencia adicional de la amorfización inducida. Este efecto se debe a las desviaciones de la trayectoria de los haces de iones de He⁺ primario y retro-dispersado cuando viajan a través de la capa de silicio amorfo.

El espectro de RBS/C también muestra la presencia de impurezas de metal así como los iones de Ar⁺ implantados en la región cercana a la superficie. Debido a los factores cinemáticos de colisión, los elementos pesados localizados en la superficie son detectados a mayores energías. Hay que recordar que el aumento de la sección eficaz de dispersión con el cuadrado del número atómico [40] proporciona una mayor sensibilidad, con un valor en torno al 0.1 % atómico para elementos pesados, tales como Fe y Mo, resultando también en una mayor eficiencia de detección para el caso del Mo ~ 2.6 veces mayor que para Fe. Esta alta sensibilidad tanto para Fe como para Mo permite detectarlos a pesar de sus bajas concentraciones en superficie y su espesor reducido.

En una primera comparación entre los espectros de un patrón de *nanoagujeros* y otro de *nanopuntos* se puede advertir cómo los contenidos de Fe y Mo decrecen apreciablemente con la transición de *nanoagujeros* a *nanopuntos*, lo que se estudiará con más detalle en el próximo apartado. Por otro lado, conviene remarcar que la resolución del RBS en superficie está en el rango del espesor de la capa amorfa (~ 5

nm), por lo que no se puede resolver ningún perfil composicional de los metales en la capa de silicio amorfo superficial. Los dos metales observados, *Fe* y *Mo*, en los espectros de *RBS* vienen de contribuciones por vías distintas: las especies de *Fe* proceden de la erosión de los cátodos de la fuente ACC-IS y las especies de *Mo* de la erosión de las máscaras circulares colocadas alrededor de los blancos. Además, ambos metales ya presentes en la muestra, disminuyen por la erosión con iones de Ar^+ . En un principio, tanto el tasa de incorporación a través de la erosión de las máscaras como la tasa de erosión de la superficie de la muestra de las especies de *Mo* son proporcionales a Φ . La misma dependencia, aunque con ritmos distintos, se espera para el caso de la erosión de átomos de *Fe* de la superficie. Sin embargo, la llegada de átomos de *Fe* procedente de la fuente de iones depende de la corriente de descarga aplicada, tal y como se mostró en el capítulo 2. Este parámetro de la fuente está directamente relacionado con el flujo de iones Φ , pero con un cierto factor de proporcionalidad.

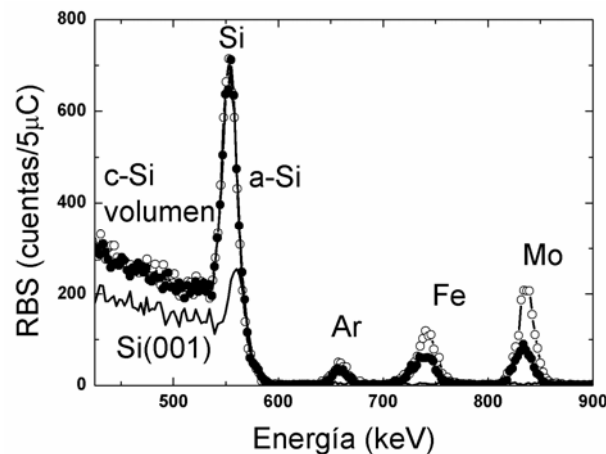


Figura 3.15: Espectros experimentales de *RBS/C* a lo largo de la dirección $[001]$ para superficies con nanoagujeros ($-\circ-$) y nanopuntos ($-\bullet-$) producidos a $\Phi = 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $260 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente, así como el blanco de *Si* (001) no irradiado (trazo continuo). Las señales asociadas a *Si*, *Ar*, *Fe* y *Mo* se indican igualmente en la figura.

Para cuantificar la velocidad de incorporación del número de átomos de *Fe* en función de la corriente de descarga se analizaron las muestras mediante las técnicas de *RBS* y perfilometría. En la gráfica 3.16 se muestran las tasas de incorporación de *Fe* así como de erosión, por irradiación con iones de Ar^+ . Los puntos negros representan la tasa de incorporación de *Fe* en función de la corriente de descarga a una distancia de $\sim 18 \text{ cm}$, y los puntos rojos la tasa de erosión total en muestra al irradiar con iones de Ar^+ a 1 keV a la misma distancia. Los valores de la tasa de

incorporación se han extrapolado del análisis realizado en el capítulo 2, donde se utilizó una distancia de ~ 8 cm entre fuente y muestra para incrementar la cantidad de *Fe* incorporado. Si consideramos que el flujo a una distancia r decae como $1/r^2$, de esta forma el crecimiento de átomos de *Fe* de 0.3 nm/min a ~ 8 cm será ~ 0.075 nm/min para una distancia de 18 cm.

A continuación se caracterizó mediante RBS la concentración de metales en muestra para los dos valores extremos de corriente de descarga, es decir a 40 y 90 mA. De esta forma se encontró que el flujo de átomos incidentes de *Fe* para $I_D = 40$ mA es de 3×10^{13} átomos/cm²s; mientras que a $I_D = 90$ mA el flujo de átomos de *Fe* es $\sim 7 \times 10^{13}$ átomos/cm²s, confirmando la relación lineal entre el número de átomos de *Fe* incorporados y la corriente de descarga utilizada durante el experimento. A partir del análisis de la figura 3.16 y conociendo la relación entre la corriente de descarga y el flujo iónico extraído del análisis del capítulo 2, se puede estimar el balance de la incorporación de *Fe* frente a la erosión entre ambas morfologías (*nanoagujeros* y *nanopuntos*), a partir de las relaciones $v_{Fe} \sim 0.008 \Phi^{0.7}$ y $v_{eros} \sim 0.05 \Phi$, respectivamente. Tomando los valores de flujo iónico Φ para un patrón de *nanoagujeros* y otro de *nanopuntos* (ver leyenda fig. 3.15), ~ 70 y $260 \mu A/cm^2$ respectivamente, y considerando las relaciones indicadas anteriormente, se estima que la razón entre los ritmos de flujo de átomos incidente/erosionado resulta aproximadamente $\sim 2/3$ más baja para la condición de *nanopuntos*. De esta forma la erosión de átomos de *Fe* de la superficie de la muestra se acentúa para valores mayores de flujo iónico Φ , dando lugar a una menor incorporación de metales en los patrones de *nanopuntos*.

La relación entre la tasa de incorporación de *Fe* y la erosión en muestra se encuentra en torno a $\sim 1/60$. Además, nótese que el flujo de átomos de metal incorporados en muestra se encontraría subestimado ya que no se ha considerado el aporte de átomos de *Mo* provenientes de la máscara. A pesar de observar una relación tan baja, el balance $\sim 1/60$ entre la tasa de incorporación/erosión es suficiente para el crecimiento de nanoconos como ya argumentaban Tanemura et al [5, 6], e incluso se puede entender que no observaran la formación de *nanoagujeros* al tener una concentración de metales más baja en muestra.

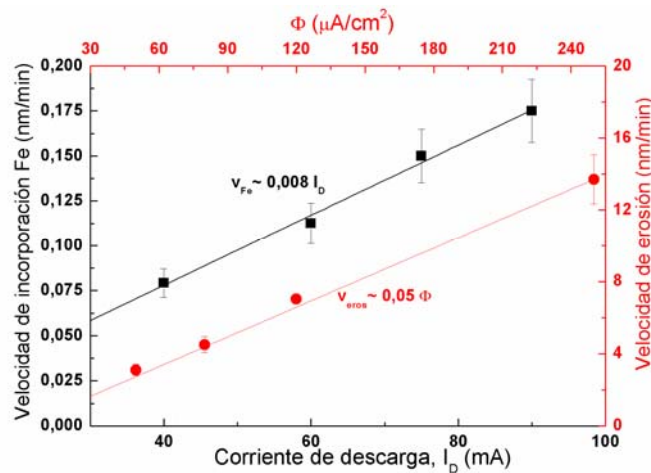


Figura 3.16: Tasa de erosión en función del flujo de Ar^+ a $1\ keV$ y $18\ cm$ de la fuente (puntos y ejes rojos), tasa de incorporación de átomos de Fe en función de la corriente de descarga a $18\ cm$ (puntos y ejes negros), en éste último eliminando el voltaje de extracción y por tanto la erosión en muestra. Las dos tasas se han calculado a partir de medidas de perfilometría.

3.3.2 Análisis composicional en función de los parámetros de IBS: flujo y dosis.

Los análisis de RBS realizados en el apartado anterior parecen indicar que la concentración residual de metales en muestra es mayor en superficies con un patrón de *nanoagujeros* que de *nanopuntos* (fig. 3.15). A fin de obtener una mejor comprensión del efecto de la incorporación simultánea de metal con la morfología se ha caracterizado por RBS un conjunto representativo de muestras en términos de morfología a partir del resumen mostrado en la figura 3.10. De esta forma se establecerá una correlación entre el contenido de metal en superficie y la morfología final.

3.3.2.1 Efecto del flujo

Para entender la dependencia de los cambios morfológicos producidos por el flujo iónico a una condición de dosis fija (sección 3.2), se estudia la relación entre el contenido de metal (*Fe*, *Mo* y total) y la morfología final obtenida. En la figura 3.17, se representa el contenido de metal en función de Φ para una serie de muestras con una dosis fija $\sim 4 \times 10^{17}\ ion/cm^2$ y Φ entre $50\text{-}260\ \mu A/cm^2$. Conviene remarcar que en estos experimentos sólo se ha variado el flujo iónico dejando fijos el resto de parámetros experimentales. Como eje X superior, también se muestra el sesgo S estimado del ajuste lineal de la figura 3.6 (a). Claramente, los datos muestran que el

patrón de *nanoagujeros* presenta un contenido total de metal ($Fe + Mo$) entre $2.75 - 3.5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ siempre superior a los *nanopuntos*, que muestran un contenido por debajo de 2.5 at/cm^2 . Los cambios en el contenido total de metal (puntos azules) están gobernados fundamentalmente por los cambios en la cantidad incorporada de Fe (puntos negros), ya que el Mo (puntos rojos) se puede considerar constante en casi todo el rango utilizado de flujos, salvo para la condición de mayor flujo ($260 \mu A/cm^2$) que muestra una disminución de metal de casi la mitad, pasando de $1.1 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ a $\sim 6 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2$.

Recientemente, en el trabajo de *Ozaydin et al.* [2] se ha reportado que el contenido de metal residual en muestra es de aproximadamente $\sim 5\%$. Para comparar la cantidad de metal en tanto por ciento con los resultados de la fig. 3.17, se ha considerado que estos metales se distribuyen homogéneamente sobre la capa amorfa que posee una densidad superficial, medida por *RBS*, de $\sim 4 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$. En consecuencia, una estimación razonable del porcentaje de metal en superficies con un patrón de *nanoagujeros* es $\sim 8\%$ mientras que para los *nanopuntos* es aproximadamente de 5% . Este último resultado es similar al encontrado por *Ozaydin*, lo que podría explicar que no se observe un patrón de *nanoagujeros* ya que éstos siempre presentan un contenido ligeramente superior de metal. Conviene señalar que los porcentajes calculados podrían estar subestimados debido a la falta de resolución en profundidad del *RBS*, ya que las impurezas de metal parecen estar primordialmente localizadas en la superficie como se verá por *TEM* en la sección 3.5. En cualquier caso, el *RBS* proporciona una tendencia cualitativa fiable del contenido de metal y muestra la alta sensibilidad de los procesos de nanoestructuración a los pequeños cambios en la composición superficial.

A continuación se explica el modelo utilizado en la fig. 3.17 (b) para estimar el balance residual de metal en superficie después de los procesos de incorporación y erosión, a fin de comparar con las tendencias experimentales de la figura 3.17 (a). Este modelo consiste en una estimación del balance final entre la tasa de incorporación de metal y la tasa de erosión en muestra. Para ello distinguiremos entre el aporte de átomos de Fe y Mo , ya que al provenir de diferentes vías su tasa de crecimiento será por tanto distinta.

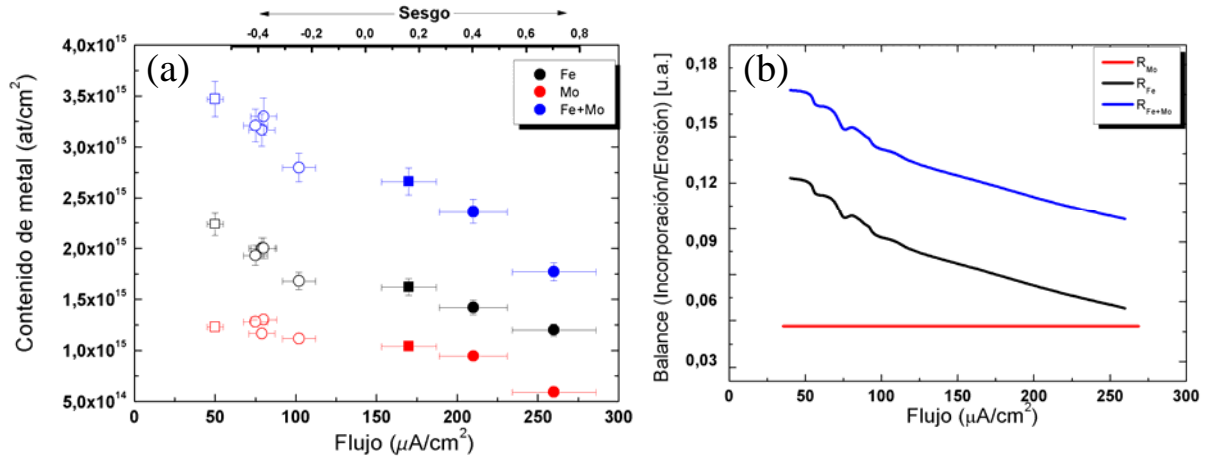


Figura 3.17: (a) Contenido de metal (Fe, Mo y total) medido por RBS frente al flujo Φ , para una serie de muestras irradiadas a una dosis fija de 4×10^{17} ions/cm². El eje X superior muestra el sesgo estimado del ajuste lineal de la figura 3.6 (a). Los símbolos corresponden a las siguientes morfologías: plana (\square), nanoagujeros (\circ), mixta (\blacksquare) y nanopuntos (\bullet). (b) Balance entre el ritmo de incorporación y erosión de los metales a partir del modelo descrito en este apartado.

Para estimar la velocidad de incorporación de los átomos de Fe, a 18 cm de la fuente, se utiliza la relación de la fig. 3.16 $v_{Fe} \approx 0.008I_D$. En dicha ecuación se introducirán los valores medidos experimentalmente de la corriente de descarga correspondiente a cada flujo iónico, dando lugar a un comportamiento con Φ : $v_{Fe} \approx 0.008\Phi^{0.7}$.

Para estimar la velocidad de erosión de los átomos de Fe que se encuentran en la superficie de la muestra, se ha considerado la relación conocida como rendimiento de erosión (*sputtering*): $v_{eros} \approx Y\Phi \frac{m_b}{\rho}$, donde Y es el *yield* (número de átomos arrancados por ión incidente), y m_b y ρ la masa molar del blanco y su densidad, respectivamente. A continuación, se puede extraer el valor de $Y = 0.95$ a partir de la relación de la tasa de erosión con Φ ($v_{eros} \sim 0.05\Phi$) de la fig. 3.16. Este valor contiene la suma del *sputtering yield* de cada elemento presente en la superficie (Si, Fe y Mo), por lo que a partir de simulaciones por TRIM [41], y considerando una capa compuesta por Si y Fe, se puede extraer la cantidad de metal de Fe necesario para obtener valores de $Y \sim 0.95$, y que en este caso resulta del 7%. De esta forma el valor de Y referido únicamente al Fe, $Y_{Fe} \sim 0.1$, lo utilizaremos para estimar la nueva relación $v_{eros}(\Phi)$: $v_{eros} \sim 0.005\Phi$.

Por último, el balance entre la incorporación de Fe y la erosión de éste en superficie vendrá dado por: $\frac{v_{Fe}}{v_{eros}} = \frac{0.008 \cdot \Phi^{0.7}}{5 \cdot 10^{-3} \Phi}$. Este resultado puede seguirse en la figura 3.17 (b) para el Fe residual (línea continua negra).

En el caso de Mo (línea roja), la cantidad de metal incorporado en la superficie será proporcional al flujo de iones incidente, ya que éstos serán los encargados de la erosión de la máscara, multiplicado por un factor de eficiencia que tiene en cuenta el número de átomos de Mo que son incorporados del total de átomos erosionados de la máscara. La velocidad de erosión de los átomos de Mo procedentes de la superficie del blanco se calcula a partir de la misma relación anterior $v_{eros}^{superf} \sim Y \Phi \frac{m_b}{\rho}$. A partir de simulaciones por TRIM [41], y considerando una capa compuesta por Si , Fe y Mo , con un 5% de Fe , un 2% de Mo y el resto Si , se extrae un valor de $Y \sim 0.05$ para el Mo (considerando que el total de Y es el mismo que antes ~ 0.95). En este caso, ya que tanto la tasa de incorporación de Mo como la erosión son proporcionales a Φ , da lugar a un balance constante entre ambos.

El modelo utilizado para estimar el balance entre las tasas de incorporación y erosión de los metales presentes en la superficie avala los resultados experimentales sobre la capacidad de modular composicionalmente la cantidad de impurezas presentes en la superficie a través del flujo. Este escenario es similar al considerado por Shenoy *et al.* [10] en la nanoestructuración de aleaciones, donde a través del flujo se consigue modular composicional y morfológicamente la superficie.

3.3.2.2 Efecto de la dosis

Para completar este estudio se analizó el contenido de metal residual en función de la morfología superficial resultante para la evolución temporal de muestras realizadas a dos flujos distintos 55 y 250 $\mu A/cm^2$. La figura 3.18 (a) muestra la dinámica temporal del metal, tanto Fe , Mo , como total, a flujo bajo (55 $\mu A/cm^2$); mientras que la fig. 3.18 (b) muestra la misma evolución a flujo alto (250 $\mu A/cm^2$). Los círculos abiertos (\circ) se refieren a aquellas nanoestructuras identificadas como *nanogujeros*, mientras que los círculos sólidos (\bullet) corresponden a un patrón de *nanopuntos*.

En la fig. 3.18 (a)-(b) observamos que la cantidad de Fe es siempre superior que la de Mo con independencia del flujo. En la condición de flujo bajo, existe un máximo en la cantidad de Fe a una dosis determinada ($\sim 5.5 \times 10^{17}$ iones/ cm^2) para

posteriormente decaer según aumenta el tiempo de irradiación; mientras que el Mo aumenta siguiendo un crecimiento exponencial hasta llegar a la saturación. De todas formas, este incremento de Mo ($\sim 0.4 - 0.55 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$) resulta pequeño en comparación con los cambios en Fe para las distintas morfologías ($2-3 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$, *nanopunto/nanoagujero* respectivamente). Por tanto, la cantidad total de metal presente en la superficie de la muestra sigue la tendencia del material dominante, en este caso Fe , con independencia del flujo (ver fig. 3.18 (a) y (b)). Si se compara el contenido de metal a los dos flujos, para dosis similares, se encuentra que la cantidad de impurezas siempre es mayor para la condición de flujo bajo tal y como ya se había encontrado en el apartado anterior. Como se comentó anteriormente, el sistema incorpora los metales Fe y Mo a través de fuentes diferentes. Por un lado, el Mo proviene de la erosión de los átomos de la máscara ocasionados por el flujo incidente y por tanto es proporcional a éste, de forma que cuando se alcanza la condición de equilibrio, el contenido de Mo permanece constante con la dosis. Por otro lado, el Fe presente en la superficie de la muestra viene directamente de la erosión de los cátodos inmersos en el plasma de la fuente de iones; por lo que la incorporación de Fe es proporcional a la corriente de descarga, la cual depende de $\sim \Phi^{0.7}$. Sin embargo, el aumento de la tasa de aporte de Fe con el flujo es inferior a la unidad tal y como se puede deducir de la relación entre la corriente de descarga y el flujo ($I_D \sim \Phi^{0.7}$). Por lo tanto, la erosión de Fe , que sí es proporcional a Φ , se fomenta a valores de flujo alto lo que implica una disminución del contenido de metal observado a $250 \mu\text{A/cm}^2$. Hay que hacer notar en la misma figura 3.18 (a)-(b), la línea discontinua a $2.5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ para establecer la comparación del nivel de metal total presente en superficie para cada flujo.

Por otro lado, además de que los niveles medios de metal para ambos flujos son diferentes, sus evoluciones temporales son también distintas. El contenido de metal aumenta ligeramente con la dosis a $250 \mu\text{A/cm}^2$ hasta alcanzar un nivel constante; mientras que a $55 \mu\text{A/cm}^2$ el contenido inicial de metal también aumenta hasta alcanzar un valor máximo para dosis cercanas a $\sim 6 \times 10^{17} \text{ cm}^2$, sin embargo para tiempos de irradiación largos el contenido de metal disminuye hasta los $\sim 2.5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$, correspondiente con la formación de patrones de *nanopuntos*.

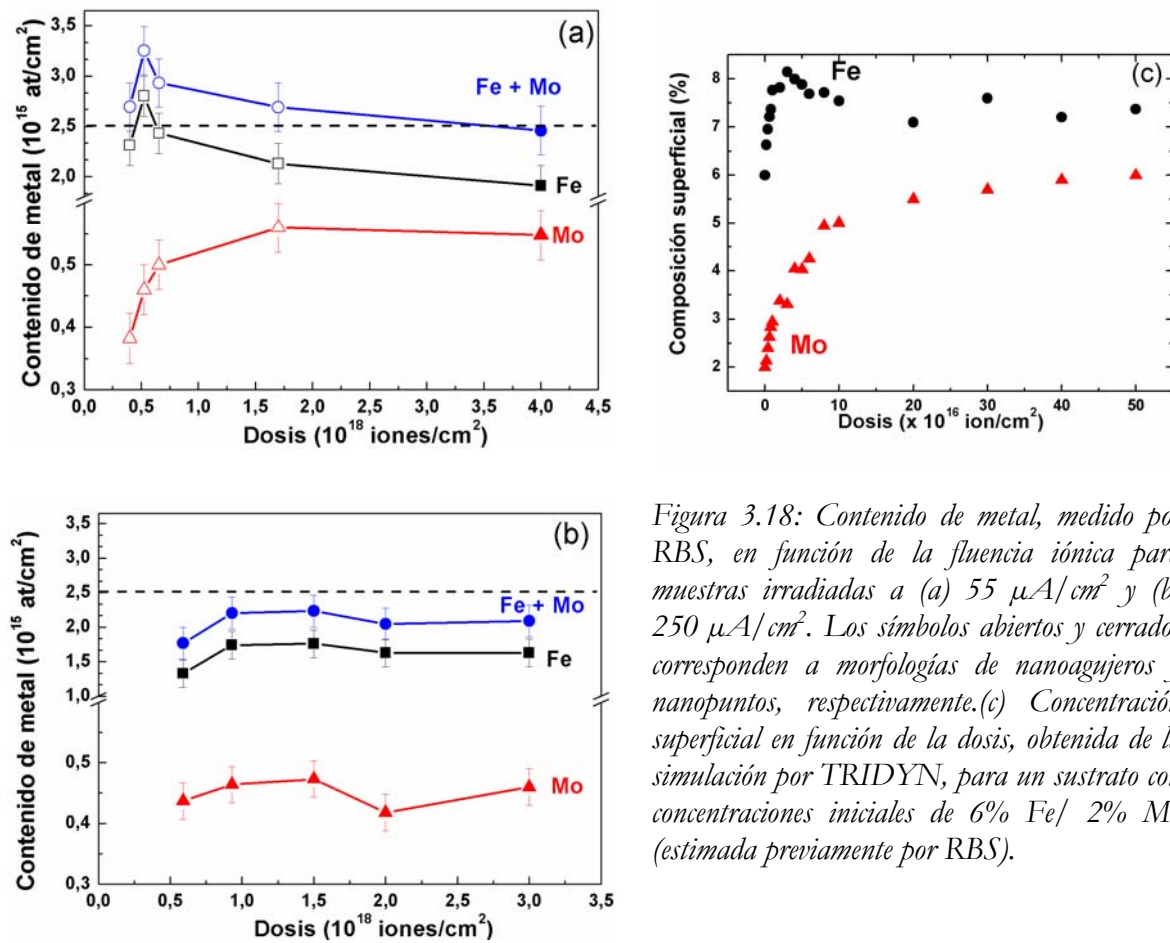


Figura 3.18: Contenido de metal, medido por RBS, en función de la fluencia iónica para muestras irradiadas a (a) $55 \mu A/cm^2$ y (b) $250 \mu A/cm^2$. Los símbolos abiertos y cerrados corresponden a morfologías de nanoagujeros y nanopuntos, respectivamente. (c) Concentración superficial en función de la dosis, obtenida de la simulación por TRIDYN, para un sustrato con concentraciones iniciales de 6% Fe/ 2% Mo (estimada previamente por RBS).

A continuación se intentará simular con *TRIDYN* el comportamiento del contenido de metal con la dosis en ambas condiciones de flujo (alto y bajo), ya que dependiendo del flujo utilizado la morfología resultante presenta diferencias con el contenido de metal [42]. Este código es la versión dinámica del programa *TRIM* [43]. En el programa *TRIDYN* el blanco se puede dividir en capas con una composición inicial constante y un espesor fijo. El programa modifica de forma dinámica la composición y el espesor de las capas a fin de albergar el transporte de partículas dentro del blanco durante el bombardeo iónico. En *TRIDYN* la energía superficial de enlace efectiva (*SBE*) de los elementos del blanco se define a partir de un modelo de componentes matriciales que tiene en cuenta la composición superficial del blanco y las energías de enlace entre los elementos en cuestión. Teóricamente, el ritmo de erosión es proporcional a la inversa de *SBE*. El *SBE* de cada elemento en nuestro caso viene definido por:

$$\begin{aligned}
SBE(Si) &= C_{Si}SVB_{SiSi} + C_{Fe}SVB_{SiFe} + C_{Mo}SVB_{SiMo} \\
SBE(Fe) &= C_{Fe}SVB_{FeFe} + C_{Si}SVB_{FeSi} + C_{Mo}SVB_{FeMo} \\
SBE(Mo) &= C_{Mo}SVB_{MoMo} + C_{Si}SVB_{MoSi} + C_{Fe}SVB_{MoFe} \quad (3.1)
\end{aligned}$$

donde C_{Si} , C_{Mo} y C_{Fe} son las concentraciones superficiales de silicio, molibdeno y hierro respectivamente, mientras que SVB_{ij} es la matriz de elementos de las energías de enlace entre los diferentes elementos del blanco.

Para la simulación de la composición superficial con la dosis a flujo bajo, se ha considerado el bombardeo iónico en atmosfera de Ar bajo incidencia normal y energía de 1 keV sobre un blanco compuesto de Si , Fe y Mo . Para ello, es necesario fijar unas concentraciones fijas de partida. En este caso se ha tomado Fe : 6%, Mo : 2% y Si : 92% en base a las estimadas por RBS para cada elemento.

La figura 3.18-(c) representa el comportamiento de la concentración superficial de Fe y Mo ($\sim 3 \text{ nm}$) en función de la dosis empleada. En esta gráfica, se ha suprimido la concentración de Si para una mejor visualización del comportamiento de los metales. La figura muestra cómo la superficie se enriquece en metales con la dosis de Ar empleada hasta alcanzar la saturación a dosis largas. Si comparamos la fig. 3.18-(a) para flujo bajo con la fig. 3.18-(c), vemos un comportamiento cualitativamente similar para Fe y Mo con la dosis. Es decir, en los primeros instantes de irradiación (tiempos cortos) el Fe aumenta de forma abrupta pasando del 6% al 8% de concentración a causa de la amplificación de la eficiencia de erosión (SYA) del Si por la presencia de pequeñas concentraciones de metales [44-46]. Generalmente, la observación del efecto SYA ocurre para especies del blanco con masas pequeñas en comparación con contaminantes pesados, y donde las masas de los iones del bombardeo deben ser intermedias; es decir la relación entre sus masas cumple: $M_{Si} < M_{Ar} < M_{Fe}, M_{Mo}$ [47]. La concentración de Fe , después de alcanzar el máximo, decae ligeramente hasta que alcanza un estado estacionario de saturación a dosis altas.

Esto ocurre a causa de la erosión preferencial del Fe frente a Si cuando la concentración de Fe ya no es tan baja. El comportamiento es similar para el caso de, es decir, la concentración de éste aumenta con la dosis hasta alcanzar la saturación a tiempos largos, sin embargo las bajas concentraciones iniciales y la baja eficiencia de erosión de Mo inducen un ritmo de crecimiento más lento para la concentración superficial de Mo en comparación con el Fe. A pesar de que la dosis de la

simulación no es equivalente a la experimental, ya que el programa *TRIDYN* no tiene en cuenta cambios en el flujo iónico, el comportamiento de las concentraciones superficiales de *Fe* y *Mo* reproduce de forma cualitativa los resultados experimentales encontrados por *RBS* para flujo bajo (fig. 3.18 (a)-(c)). Por otro lado, si nos fijamos en el comportamiento experimental de las concentraciones de *Fe* y *Mo* para flujo alto (fig. 3.18 (b)), inicialmente la razón entre sus concentraciones es menor que la mostrada a bajo flujo. De esta forma, partiendo de una condición del 4% de *Fe* y 2% de *Mo*, se ha encontrado que simulaciones por *TRIDYN* con una razón menor entre sus concentraciones iniciales ya no muestran un máximo local en la concentración de *Fe* a dosis intermedias ($\sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). Este máximo local en la concentración de *Fe*, tal y como se ve experimentalmente, va asociado a una morfología de patrones de *nanoagujeros* frente a los patrones de *nanopuntos* mostrados durante toda la evolución temporal a flujo alto (fig. 3.18 (b)).

3.3.3 Correlación entre morfología y contenido total de metal: Comparación ACC-IS y Kaufman

Los resultados encontrados hasta el momento indican que los patrones de *nanoagujeros* presentan una mayor concentración de metales frente a los patrones de *nanopuntos*. En la figura 3.19 se muestra el contenido total de metal presente en cada muestra así como la relación del contenido entre *Fe/Mo*, respectivamente, en función del sesgo, *S*. Tal y como vimos en el capítulo 2, dicha función permite caracterizar el tipo de morfología en la superficie a causa de las desviaciones asimétricas en el eje vertical. En dicha representación, los patrones de *nanoagujeros* se encuentran en la parte izquierda del eje X de la figura (i.e. $S < -0.2$) mientras que los patrones de *nanopuntos* se encuentran en la región derecha del eje X ($S > 0.2$). En la región intermedia donde la función sesgo muestra valores entre $-0.2 < S < 0.2$, las morfologías que se encuentran son superficies planas y con un patrón mixto (entre *nanoagujeros* y *nanopuntos*). Los símbolos y los colores ayudan a identificar el tipo de morfología superficial (según se muestra en la leyenda y con el mismo código que en la fig. 3.10). El contenido de metal en densidad de átomos por unidad de área (at cm^{-2}), se ha tomado directamente de las medidas de *RBS*.

Claramente, la distribución de símbolos en la fig. 3.19 (a) muestra que los *nanoagujeros* se encuentran localizados en la parte superior izquierda con un contenido de metal superior ($2.5 - 3.7 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$) que los patrones de *nanopuntos*,

que se encuentran en la región inferior derecha donde el contenido de metal es inferior a $\sim 2.5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$. Por el contrario, la fig. 3.19 (b) indica que no existe una correlación clara entre la relación Fe/Mo y el tipo de patrón, ya que los *nanoagujeros* se pueden corresponder con valores de Fe/Mo bajos (~ 1) o altos (~ 6). Conviene resaltar que la fig. 3.19 (a) sugiere que la transición entre las diferentes morfologías (*plana-agujero-mixta-punto*) no tiene una frontera muy definida ya que contenidos similares de metal se pueden dar entre las diferentes superficies morfológicas. Este resultado da una idea de la ventana donde se encuentran las diferentes morfologías, por lo que es necesario un alto control de las condiciones experimentales para reproducir los resultados mostrados. Sin embargo, esto no quiere decir que no exista una reproducibilidad de los patrones encontrados y que el sistema de la fuente de iones *ACC-IS* sea el único responsable de ellos. De hecho, para demostrar la universalidad de los resultados encontrados, se ha estudiado el comportamiento mostrado en 3.19 (a) a partir de una fuente de iones *Kaufman*, ya que este tipo de fuentes permite un mejor control sobre el aporte metálico reduciendo su aporte a una única fuente, como es la máscara del porta-muestras.

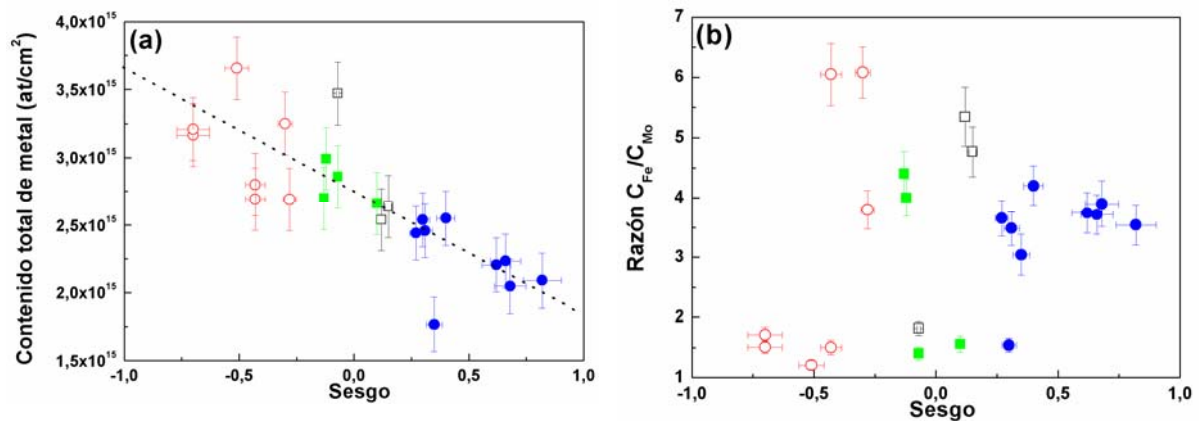


Figura 3.19 (a) Contenido total de metal y (b) razón entre las concentraciones de Fe y Mo, medidas por RBS, en función del sesgo superficial de las imágenes de AFM. Los símbolos corresponden a las siguientes morfologías: plana (\square), nanoagujeros (\circ), mixta (\blacksquare) y nanopuntos (\bullet). La línea discontinua en (a) se representa simplemente como una guía para el ojo.

Como ya se ha comentado previamente, la fuente *ACC-IS* proporciona un aporte inevitable de átomos de *Fe* procedente de la erosión de los cátodos. Una desventaja de este tipo de configuración es que los flujos de *Fe* como los iones de Ar^+ están correlacionados entre sí. A fin de ganar un mayor conocimiento del efecto de la incorporación de metal, y utilizando los conocimientos adquiridos con la fuente *ACC-IS*, se ha diseñado una configuración experimental ad-hoc utilizando una fuente de iones distinta. En particular, se ha utilizado una tipo *Kaufman*, en

contraste con la *ACC-IS*, ya que al servirse de un filamento como medio de ignición del plasma, no aporta un flujo de átomos de *Fe* a la muestra.

En la fig. 3.20 se muestra la formación de un patrón de *nanoagujeros* en superficies de *Si* (001) con una fuente *Kaufman* y mediante el aporte simultáneo de metales (*Fe* y *Mo*) a través de máscaras colocadas sobre los sustratos de *Si* (véase capítulo 2). De acuerdo con las condiciones de formación de patrones de *nanoagujeros* con una *ACC-IS*, se han irradiado superficies de *Si* (001) a flujo bajo ($<50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) y dosis entre $3\text{--}5 \times 10^{17}$ iones/ cm^2 , para tratar de reproducir los resultados encontrados. Además, fue necesario buscar una configuración de máscaras de tal forma que aporte los mismos niveles de *Fe* y *Mo* que en el caso de una fuente *ACC-IS*. De esta forma, se encontró que con un tamaño de máscara de *Fe* más pequeño que el utilizado en los apartados anteriores (agujero central de $8\text{--}10 \text{ nm}$ frente a 18 nm) y sujetando unas tiras de *Mo* colocadas sobre la misma máscara de *Fe*, se conseguía aportar los mismos niveles de metal.

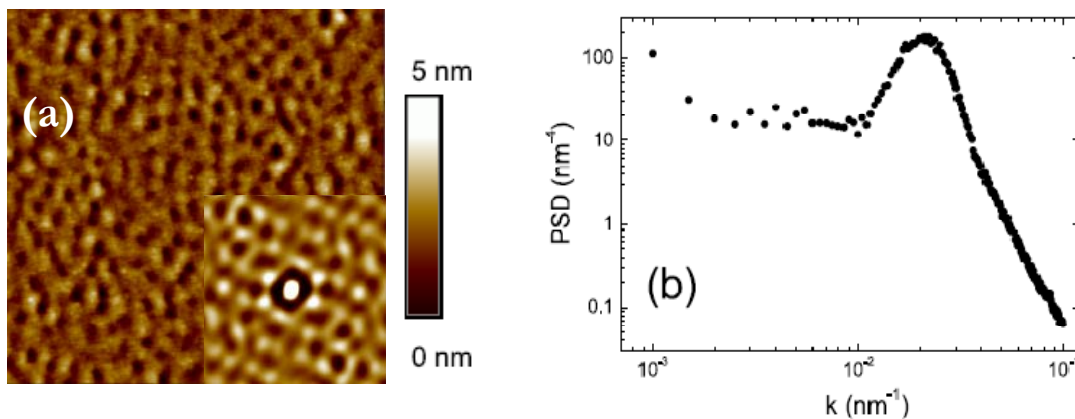


Figura 3.20 (a) Imagen de *AFM* de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ que muestra la morfología de una superficie de *Si* (001) irradiada con iones de *Ar* a 1 keV para un flujo de $55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y una fluencia de 4×10^{17} iones/ cm^2 con una fuente *Kaufman*. La imagen insertada en la figura (a) muestra su función de auto-correlación sobre un área de $400 \times 400 \text{ nm}^2$. (b) Función *PSD* de la imagen mostrada en (a).

La imagen insertada de la propia figura 3.20 (a) muestra un orden hexagonal a corto alcance similar a los patrones producidos con la fuente *ACC-IS*. En la figura 3.20 (b) se muestra la función *PSD* de la imagen de *AFM* en (a) dando como resultado un pico relativo a la distancia característica entre patrones de agujeros, $\lambda \sim 49 \text{ nm}$. Estas dos funciones dan cuenta de la similitud entre las características

morfológicas, como rugosidad, orden y longitud de onda, de los patrones formados a partir de distintas fuentes y configuraciones experimentales.

Asimismo, se realizó un estudio sistemático con la fuente *Kaufman* para dilucidar si la correlación entre la formación de diferentes morfologías sobre superficies de silicio y el nivel de contenido de metal resultante después de la irradiación era o no independiente del sistema utilizado. Para ello se prepararon muestras en un amplio rango de flujos y dosis y con distintas máscaras en cuanto a tamaño y material. En concreto, se utilizaron máscaras de *Fe*, *Mo* y mixtas (*Fe/Mo*) donde el tamaño del diámetro del agujero central permitía jugar con la cantidad de metal aportada durante la irradiación. Estos tamaños variaban entre 5 y 18 mm.

La figura 3.21 muestra el contenido de metal presente en cada muestra, utilizando la función sesgo para la identificación morfológica, para las dos fuentes de iones: *Kaufman* y *ACC-IS*. En dicha representación, los *nanoagujeros* se encuentran en la parte izquierda del eje X de la figura (i.e. $S < -0.3$) mientras que los *nanopuntos* se muestran en la región derecha del eje X ($S > 0.4$). En la región intermedia ($-0.3 < S < 0.3$) primordialmente se encuentra la morfología *mixta*. Los símbolos también nos ayudan a identificar el tipo de morfología superficial, según se muestra en la leyenda.

Para la fuente *Kaufman* en la fig. 3.21, la distribución de símbolos muestra que los *nanoagujeros* se encuentran localizados en la parte superior izquierda con un contenido de metal superior ($3 - 5.5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$) que los patrones de *nanopuntos*, que se encuentran en la región inferior derecha donde el contenido de metal es inferior a $\sim 2.5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$. Estos contenidos de metal son ligeramente superiores a los mostrados con la fuente *ACC-IS*, tal y como se puede ver en la misma figura y a través de la comparación entre ambas en la Tabla 3.1. Este análisis muestra que, a pesar de utilizar fuentes de iones y sistemas distintos, el acuerdo composicional y morfológico es muy bueno lo que corrobora la generalidad de los resultados.

Hay otra particularidad del sistema con la fuente *Kaufman*, ya que no se obtienen morfologías *mixtas*. Este resultado se debe en gran parte, a la ventana de parámetros (flujo y tiempo de irradiación) tan estrecha para encontrar patrones de *nanoagujeros* en este sistema. Es decir, se requieren condiciones muy críticas de flujo, tiempo y tamaños de máscaras para inducir este tipo de patrones. Por lo general, cambios en $\pm 2 \text{ mm}$ del tamaño de máscara, $\pm 5 \text{ min}$ en el tiempo de erosión y ± 20

$\mu A/cm^2$ en el flujo iónico son suficientes para inducir cambios en la morfología resultante y pasar de patrones de *nanoagujeros* a *nanopuntos*.

En la figura 3.21 se puede observar cómo la morfología plana se obtiene para contenidos de metal muy dispares entre sí. El caso de contenidos de metal $< 1 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$, a partir de máscaras de *Mo* con un diámetro de 18 mm , se obtiene información acerca del límite inferior necesario para que la nanoestructuración en superficies de silicio sea efectiva. En el trabajo de *Ozaydin et al* [2], con valores de *Mo* en torno al 5%, no se establece la cantidad mínima necesaria para desarrollar estas nanoestructuras. Los datos obtenidos en este trabajo sugieren un límite inferior de $\sim 2\%$ de metal, calculado a través de la cantidad de metal presente en toda la capa amorfa, necesario para inducir nanoestructuras en superficies de Si bajo la irradiación con iones de Ar a 1 keV e incidencia normal.

Por otro lado, cantidades elevadas de metal no van asociadas a una eficiente nanoestructuración e implica un límite superior para la obtención de patrones de *nanoagujeros*, e incluso de *nanopuntos*, señalando la necesidad de tener un aporte controlado de los niveles de metal. En este caso se ha utilizado una máscara de Fe de 5 mm de diámetro, obteniendo niveles de metal de $7 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$, que corresponde aproximadamente a 1 nm de espesor de capa metálica. Con estos niveles de metal, donde 1 nm de espesor de capa corresponde a aproximadamente 3 capas monoatómicas de Fe, el comportamiento erosivo sería más parecido al caso de los metales.

Este escenario fue propuesto recientemente por *Kree y Hartmann* [8, 48] explicando la ausencia de patrón en superficies con un alto recubrimiento de metal. Demostraron que una fuerte supresión del ritmo de erosión del sustrato debido a un alto recubrimiento del metal daba lugar a un fuerte suavizado de las superficies. Para corroborar este escenario, se realizaron simulaciones mediante *TRIM* [41] para un sistema no-miscible de Fe y Si. De esta forma se calculó el ritmo de erosión Y del Fe y Si para una fina capa homogénea de Fe sobre el sustrato de Si a través de variaciones en la densidad superficial de la capa hasta un valor de 10^{16} at/cm^2 , que corresponde a un espesor de capa de $\sim 1 \text{ nm}$. Se encontró un decaimiento exponencial del ritmo de erosión del Si con el aumento de espesor metálico para la erosión con Ar^+ a 1 keV e incidencia normal; mientras que el Y del Fe aumenta exponencialmente hasta la saturación por encima de valores superiores a 0.7 nm .

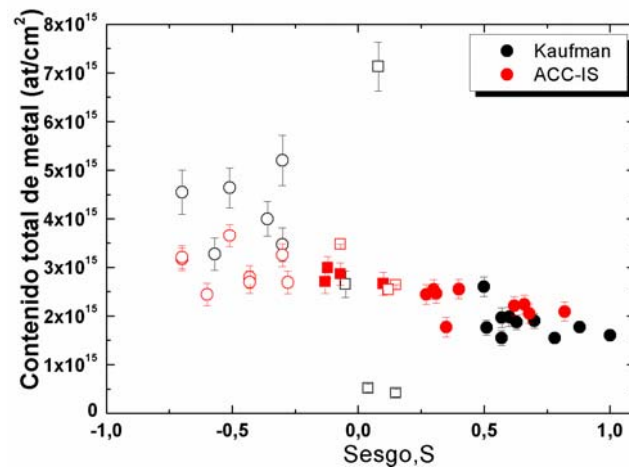


Figura 3.21: Contenido de metal medido por RBS, en función del sesgo de las imágenes de AFM, para dos configuraciones experimentales distintas: fuente ACC-IS y fuente Kaufman. Los símbolos corresponden a las siguientes morfologías: plana (\square), nanoagujeros (\circ), mixta (\blacksquare) y nanopuntos (\bullet).

Tabla 3.1. Rangos del contenido de metal en at/cm^2 , obtenido de RBS, para las distintas morfologías (plana-nanoagujero-mixta-nanopunto) y las distintas fuentes de iones: Kaufman y ACC-IS, extraído del análisis de la fig. 3.21.

Fuente	Plana	Nanoagujeros	Mixta	Nanopuntos
ACC-IS	$2.5 - 3 \times 10^{15}$	$2.5 - 4 \times 10^{15}$	$\sim 3 \times 10^{15}$	$< 2.5 \times 10^{15}$
Kaufman	$0.5 - 7 \times 10^{15}$	$3 - 5.5 \times 10^{15}$	-	$< 2.5 \times 10^{15}$

Los estudios de IBS realizados con la fuente *Kaufman* nos han permitido diseñar experimentos más controlados con el fin de entender el papel que juega la incorporación simultánea de metal durante los procesos de IBS en la morfología superficial resultante. Sin embargo, aún quedan abiertas ciertas cuestiones para entender mejor el porqué de la necesidad de utilizar diferentes tipos de metales para la producción de patrones de *nanoagujeros* para algunas condiciones experimentales. Por ejemplo, los patrones de *nanopuntos* se han llegado a reportar tanto para fuentes de impurezas de *Mo* [2], *Fe* [15, 49] y mixtas *Fe/Mo* [50, 51], sugiriendo que, para esta morfología, la naturaleza del metal no es crítica. Aunque, en el caso de la incorporación de *Fe* y *Mo*, la relación entre ambos contenidos *Fe/Mo* se ha visto que no es crucial para la producción de patrones de *nanoagujeros*, algunos resultados sugirieron que al menos las velocidades de incorporación/erosión a la superficie del blanco pueden afectar a la ventana de parámetros (flujo y tiempo de erosión) para la selección de este tipo de patrones. Finalmente, conviene resaltar que todos los

resultados mostrados hasta el momento se basan en un aporte indirecto de impurezas metálicas (máscaras, flejes, cátodos de la fuente de iones, etc.) por lo que el flujo metálico incidente está correlacionado con el flujo iónico de Ar^+ . Por tanto, sería deseable diseñar experimentos con un esquema experimental apropiado que nos permitiera aislar de forma independiente tanto el flujo iónico como el flujo de metal.

3.4 Efecto de cambios químicos en la superficie

El análisis composicional de *RBS* mostrado en el apartado anterior, presenta una resolución en profundidad de *5 a 7 nm*, que es del orden del espesor de la capa amorfa originada por la irradiación iónica ($\sim 4\text{-}6\text{ nm}$) [15]. Por lo tanto, el análisis de *RBS* proporciona información acerca del contenido de metal promedio en la capa amorfa pero no puede dar información en profundidad acerca de cómo se distribuyen los metales en ella. Además, el *RBS* tampoco es sensible al estado químico de los elementos detectados. Estas conclusiones motivaron a realizar un estudio químico en las superficies con diferentes morfologías observadas. Por un lado, se ha realizado un análisis químico de los metales presentes en las superficies de las diferentes morfologías y de su distribución en profundidad. Y por otro lado, el efecto de la erosión con la cantidad de metal presente cambiando el tamaño de máscara.

Para obtener información acerca de estas cuestiones, se han analizado por *XPS* y *AES* muestras características de cada morfología: *nanoagujero/nanopunto*. Para el patrón de *nanoagujeros* se ha elegido una muestra a flujo bajo ($\sim 50\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$) y tiempos cortos ($\sim 20\ \text{min}$) mientras que para el patrón de *nanopuntos* se ha tomado un tiempo de irradiación a *210 min*, con el mismo flujo. Conviene decir que estas dos muestras corresponden a los puntos extremos de dosis en la fig. 3.19 (a). Por lo tanto, la comparación se refiere a las características del patrón para ambas morfologías, ya que las diferencias en la cantidad de metal son despreciables.

En los últimos años diversos grupos han comenzado a estudiar los efectos de utilizar impurezas metálicas en diferentes superficies para nanoestructurar, viendo que se modificaba fuertemente el *sputtering yield* del sustrato por la presencia de estas impurezas denominadas por algunos grupos: *surfactantes* [7]. En un artículo reciente, y contemporáneo a la publicación del nuestro, *Hofsäss et al.* [7] vieron que, dependiendo de la combinación sustrato-surfactante, se conseguía inducir

diferentes efectos en las superficies, desde un suavizado hasta la formación de patrones y nanoestructuras en la escala del nanómetro. Por ejemplo, la presencia de átomos de Au en superficies de Si provocaba un efecto de suavizado al aumentar la cantidad de metal presente desde 2×10^{15} a 1×10^{16} at/cm^2 . Mientras que la presencia de otros surfactantes como Ag y Pt , implicaba un proceso de *coarsening* en las nanoestructuras por el aumento en la cantidad de metal presente. *Hofsäss et al.* [7] sugirieron que la formación de siliciuros modificaba drásticamente el proceso de nanoestructuración.

La figura 3.22 muestra los espectros de XPS en torno a los picos de $Si 2p_{3/2}$, $Mo 3d_{5/2,3/2}$ y $Fe 2p_{3/2}$ para patrones de *nanoagujeros* (línea negra) y de *nanopuntos* (línea roja), antes de realizar una limpieza superficial (curvas inferiores) y después de una limpieza ligera para no afectar a la morfología, en una atmosfera de Ar^+ (curvas superiores). Los espectros se presentan sin sustraer el fondo y desplazados verticalmente para facilitar la comparación. Las posiciones de los picos indican que tanto el Fe como el Mo se encuentran bajo el mismo estado químico con independencia del tipo de nanopatrón. Además, el procedimiento de limpieza no altera el estado químico en el que se encuentran. De esta forma, se puede ver cómo las cantidades relativas de Si , Fe y Mo aumentan después de la limpieza ya que se eliminan principalmente los contaminantes superficiales (O y C). Esto se hace más patente si nos fijamos en el pico de $Si 2p_{3/2}$, donde la señal de SiO_2 desaparece prácticamente después de la limpieza. Por lo tanto, probablemente esta oxidación del Si corresponde a la capa de óxido nativo en la superficie y no se produce durante el proceso de *IBS*. Además, se puede concluir que la formación de óxidos metálicos es muy pequeña, despreciable en el caso de Fe como manifiesta la reducción de intensidad de $Fe 2p_{3/2}$ en la posición de enlace $Fe-O$ en torno a 709.4 eV [52], y algo más apreciable en el caso de Mo . La presencia de MoO_x se refleja de la contribución de picos situados entre $229-232$ eV [52] que aumentan y ensanchan la intensidad aparente del pico $Mo 3d_{3/2}$. Sin embargo, como ocurre en el caso de SiO_2 , esta contribución se reduce considerablemente después de la limpieza ya que las intensidades relativas de los picos $Mo 3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ son similares a la de Mo puro [53].

Ya que las posiciones en energía entre los siliciuros metálicos y los metales en estado puro se encuentran muy próximas con diferencias inferiores a 0.3 eV , se ha estudiado la formación de siliciuros por XPS de alta resolución. Como se muestra en la figura 3.23, se ha encontrado un desplazamiento químico debido a los enlaces

siliciuro de ~ 0.4 y 0.3 eV para los picos de $Mo\ 3d$ y $Fe\ 2p_{3/2}$, respectivamente, lo que indica la presencia de siliciuros. Esto se ha obtenido comparando con los espectros de referencia para una lámina de Fe y Mo , medidos en la misma serie y después de realizar una limpieza para eliminar la contaminación superficial. Para la lámina de Mo , se puede ver cómo los enlaces $Mo-O$ en la muestra sin limpiar corresponden a energías de ~ 229 y ~ 232 eV en línea con las observaciones discutidas en la figura 3.22. Aunque el estado químico del Fe y Mo no puede estar relacionado con una selección de un patrón de *nanoagujeros* ó *nanopuntos* (ver la figura 3.22), ésta es la primera vez que se pone en evidencia la presencia de siliciuros en la formación de patrones por *IBS*. Las implicaciones de este descubrimiento en los procesos de nanoestructuración se discutirá brevemente a lo largo de esta sección.

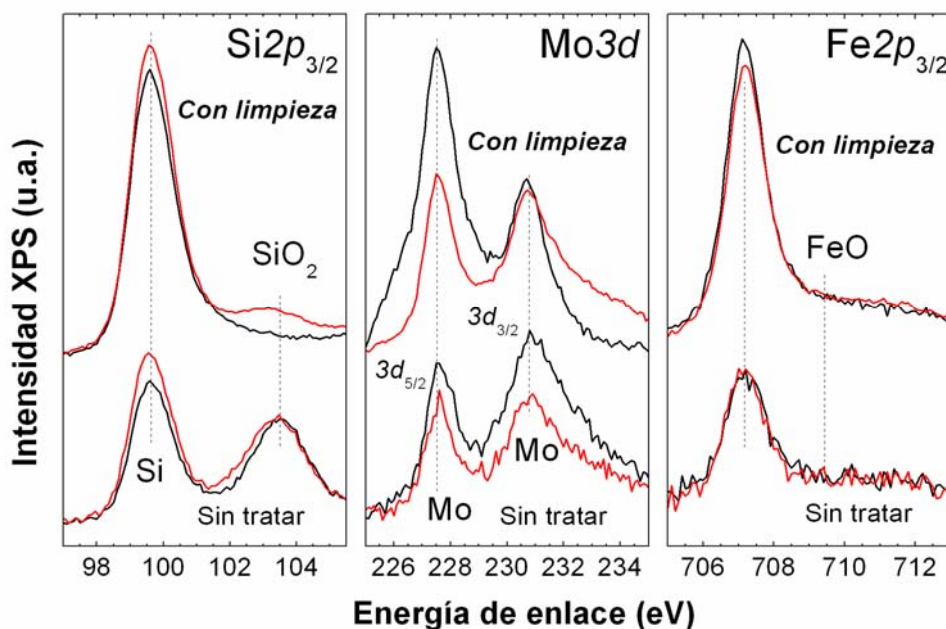


Figura 3.22: Espectros de XPS correspondientes a los picos $Si\ 2p_{3/2}$, $Mo\ 3d_{5/2,3/2}$ y $Fe\ 2p_{3/2}$ para muestras con patrón de *nanoagujeros* (negro) y de *nanopuntos* (rojo). Las curvas inferiores corresponden a las muestras preparadas por *IBS* sin tratar, y las curvas superiores corresponden a las muestras después de realizar una limpieza en atmósfera de Ar^+ . Las líneas verticales muestran las posiciones en energía de algunos óxidos.

Las figuras 3.22 y 3.23 nos han proporcionado información acerca del estado químico de los metales así como de la concentración de éstos en superficie para cada muestra característica con un patrón de *nanoagujeros* y *nanopuntos*. Sin embargo, aún falta obtener información sobre la distribución de los metales en profundidad, para ello se recurrió a la técnica de *AES* (fig. 3.24).

La tabla 3.2 proporciona la comparación de las concentraciones atómicas obtenidas por *XPS* y *AES* tras la limpieza de óxidos junto con los datos obtenidos por *RBS*. Teniendo en cuenta las diferentes resoluciones en profundidad, las áreas medidas, los errores y la limpieza superficial antes de las medidas de *XPS* y *AES*, las tres técnicas muestran un acuerdo bastante bueno en las tendencias de los valores. Por ejemplo, la concentración de *Mo* obtenida por *XPS* en la muestra de un patrón de *nanoagujeros* es alta, aunque esta diferencia puede deberse a que el área medida por *XPS* es considerablemente mayor ($\sim 1\text{cm}^2$) que la de *AES* (anchura del haz $\sim 100\ \mu\text{m}^2$) y considerando que la incorporación de *Mo* aumenta en las regiones más cercanas a la máscara de *Mo*. El contenido de metal observado en *XPS* y *AES* se encuentra en un valor del 5–10 %, donde sólo se considera la zona más superficial de la muestra. Recordamos, que este rango es similar al obtenido por *RBS* y al reportado por *Ozaydin et al* [2] con *AES*. Esto significa que aunque los metales se encuentran en las zonas más cercanas a la superficie, también se encuentran distribuidos a lo largo de los 4–6 *nm* de capa amorfa, tal y como sugiere el perfil en profundidad de *AES*.

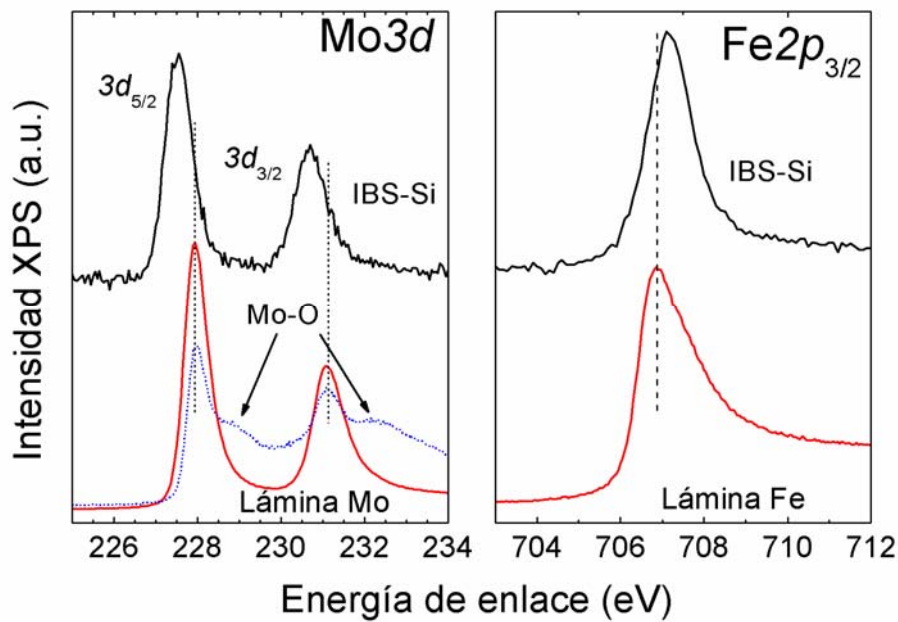


Figura 3.23: Espectros de alta resolución de XPS de los niveles de $\text{Mo } 3d$ y $\text{Fe } 2p_{3/2}$ para una muestra con un patrón de nanoagujeros (espectro superior marcado por *IBS-Si*) y láminas de *Fe* y *Mo* puros (espectro inferior). En ambos casos, las posiciones de los picos, comparados con las muestras de referencia de los metales puros (líneas verticales punteadas), evidencian un desplazamiento químico debido a la formación de siliciuros metálicos. Para el patrón de *Mo* se muestra igualmente el espectro antes (azul) y después (rojo) de la limpieza.

Tabla 3.2. Análisis composicional obtenido de XPS, AES y RBS. Los valores para XPS y AES corresponden a los espectros medidos tras la limpieza con Ar^+ . Para la computación de los datos de XPS y AES se han utilizado los factores de sensibilidad tabulados suponiendo una distribución homogénea de metales. Para los datos de RBS, se ha considerado el espesor de capa amorfa obtenido mediante medidas en modo canalización. La concentración atómica restante corresponde al Si.

Muestra	XPS (at. %)		AES (at. %)		RBS (at. %)	
	NH	ND	NH	ND	NH	ND
Fe	3.9 ± 0.2	4.0 ± 0.2	5.1 ± 0.7	4.7 ± 0.7	5.8 ± 0.6	5.0 ± 0.5
Mo	6.1 ± 0.2	2.4 ± 0.2	2.0 ± 0.3	1.7 ± 0.2	1.0 ± 0.1	1.3 ± 0.1
Fe+Mo	10.0 ± 0.4	6.4 ± 0.4	7 ± 1	6 ± 1	6.8 ± 0.7	6.3 ± 0.6

Otra observación interesante es que el RBS tiende a dar valores de concentración de *Fe* (*Mo*) ligeramente mayores (menores) que los obtenidos por XPS y AES para ambos patrones. Esto puede deberse a efectos de erosión preferencial del *Fe* después de la limpieza, donde los valores de XPS y AES se verían afectados. Sin embargo, esta diferencia también se podría explicar a través de una distribución inhomogénea del *Fe* y *Mo* en profundidad. Este hecho sería el resultado de la diferente evolución en la composición superficial durante la erosión de la aleación a causa de las diferentes eficiencias de erosión en las posiciones de cada elemento [54]. Esta posibilidad se apoya en el perfil de AES en profundidad, de la figura 3.24. La profundidad señalada en la figura de AES, es únicamente una estimación habiéndose asumido la velocidad de erosión para un Si puro. Por un lado, de acuerdo con la tabla 3.2, los perfiles muestran un contenido total de metal (extraído de la integral del perfil en profundidad) mayor en los patrones de *nanoagujeros* que en los *nanopuntos*. Además se puede ver claramente que los átomos de *Mo*, para ambos patrones, tienen una distribución más superficial en comparación con los átomos de *Fe* que se extienden hasta profundidades mayores. Este hecho es consistente con la subestimación (ó sobreestimación) observada por RBS para el *Mo* (ó *Fe*), según puede verse en la tabla 3.2. Otra diferencia interesante radica en el ligero, pero apreciable, aumento de espesor en la capa amorfa que contiene el metal para la muestra que presenta patrones de *nanoagujeros*. De hecho, ésta puede ser la causa principal de que los *nanoagujeros* tengan un contenido de metal ligeramente superior que los *nanopuntos*. Este resultado no puede deberse a diferencias en el espesor amorfo inducido por la irradiación, puesto que el rango del ión es equivalente en ambos casos. Sin embargo, podría verse afectado por

artefactos relacionados con el proceso de erosión en profundidad realizado por *AES*, ya que el experimento ha sido realizado con un ángulo de 55° respecto de la normal, sobre diferentes morfologías iniciales de las muestras.

Los diferentes caminos de la incorporación de metales, efectos de erosión preferencial, y procesos de mezclado/difusión/segregación inducidos por el ataque iónico pueden dar lugar a diferentes distribuciones en profundidad de *Fe* y *Mo* [55]. Sin embargo, su determinación se encuentra cerca del límite de resolución de las técnicas por lo que se requiere una mayor investigación en este sentido.

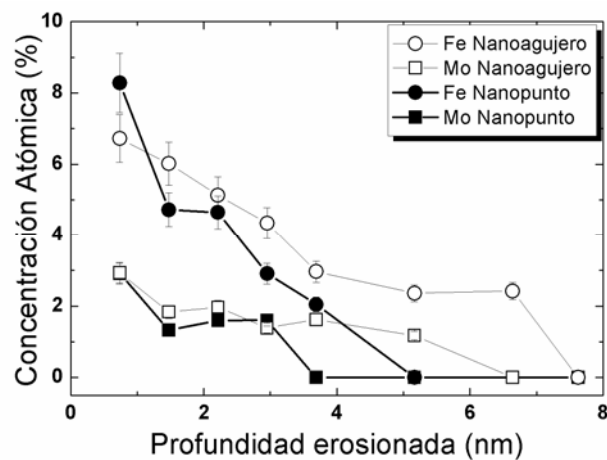


Figura 3.24: Perfil composicional de AES para una muestra con patrones de nanopuntos y otra de nanoagujeros. Es importante resaltar que el mayor contenido de metal se produce para el patrón de nanoagujeros, y que el Fe se distribuye más en profundidad que en el caso del Mo.

3.4.1 Rendimiento de erosión: Efecto del tamaño de máscara

La figura 3.25 muestra la rugosidad y la cantidad de metal (*Fe* y *Mo*) presente en la superficie para cada tipo de morfología en función del tamaño y tipo de máscara utilizado. De nuevo, la gráfica muestra cómo a través de la cantidad de impurezas metálicas presentes en la superficie de *Si* se pueden inducir cambios morfológicos. Las morfologías se han caracterizado con los mismos símbolos que se han utilizado a lo largo del capítulo: Plana (\square), Nanoagujeros (\circ) y Nanopuntos (\bullet). Este resultado es similar al recién publicado por Macko *et al* [56], encontrando morfologías con patrones similares a los reportados por nosotros [50, 51] en función de la cantidad de metal presente en la superficie de *Si*.

Los experimentos se llevaron a cabo con el cañón de iones *Kaufman*, a fin de tener más controlado el aporte metálico por una única fuente: la máscara. Estas

máscaras consistieron en dos tipos de material: *Fe* y *Mo*. Variando el tamaño del diámetro de máscara y el material utilizado se consigue un aporte metálico distinto en la superficie de *Si*. Todos los experimentos se llevaron a cabo mediante un flujo iónico de $\sim 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y una dosis de $\sim 8 \times 10^{17}$ iones/ cm^2 con iones de Ar^+ a incidencia normal con respecto a la superficie de *Si*. Esquemáticamente en la fig. 3.25 se pueden distinguir tres tipos de morfologías: Patrón de *nanoagujeros* (8-10 mm *Fe*), patrón de *nanopuntos* (12-18 mm de *Fe* y 5 mm de *Mo*) y una superficie *plana* sin patrón (5 mm de *Fe* y 15-18 mm de *Mo*). La rugosidad muestra un máximo, 1.6-1.8 nm, en la región del patrón de *nanopuntos* para una máscara de 5 mm de *Mo* y 12 mm de *Fe*, es decir donde la cantidad de metal presente en la superficie se encuentra en torno a 2×10^{15} at/ cm^2 independientemente del tipo de máscara: *Fe*, *Mo*. La diferencia en la cantidad de metal depositada en la superficie de *Si* para cada tipo de material con el mismo tamaño de diámetro de máscara, se debe a las diferencias en el ritmo de erosión para cada tipo de material. Es decir, un blanco de *Fe* al disponer de un ritmo de erosión (~ 2.4 at/ion) mayor que la correspondiente a *Mo* (~ 1.7 at/ion), para un haz de iones de Ar^+ a 1 keV e incidencia normal, aporta una cantidad mayor de metal en la superficie de *Si*. De esta forma disminuyendo el diámetro de la máscara de *Fe* a 8-10 mm conseguimos un aporte metálico en el rango de $4-5 \times 10^{15}$ at/ cm^2 lo que permite obtener un patrón de *nanoagujeros* en la superficie de *Si*. Este nivel de metal es imposible de obtener con una máscara de *Mo* a pesar de disminuir el diámetro hasta 5 mm. Por último, se puede conseguir una superficie plana con dos niveles de concentración de metal muy diferentes. En contra de lo que podría pensarse, en el sentido de que un mayor aporte metálico estaría asociado a una morfología de un patrón de *nanoagujeros*, se encuentra que para un nivel $> 7 \times 10^{15}$ at/ cm^2 de átomos de *Fe* (para un diámetro de máscara de 5 mm) la superficie permanece plana con ausencia de patrón. Este resultado es similar al reportado experimentalmente por Höfsass *et al.* [7] de átomos de *Au* sobre *Si* con un nivel metálico de $\sim 1 \times 10^{16}$ at/ cm^2 , y al esperado teóricamente por Kree *et al* [8] con un alto recubrimiento metálico donde éste último muestra la supresión completa del ritmo de erosión del Si a causa del metal. Sin embargo, medidas de perfilometría del espesor erosionado realizadas a las dos condiciones extremas de aporte metálico muestran valores similares en cuanto al espesor erosionado por unidad de tiempo ~ 3.3 nm/min y ~ 3.5 nm/min para 7×10^{15} at/ cm^2 y 2×10^{15} at/ cm^2 respectivamente, y con un ritmo de erosión similar que si se tratara de *Si* puro.

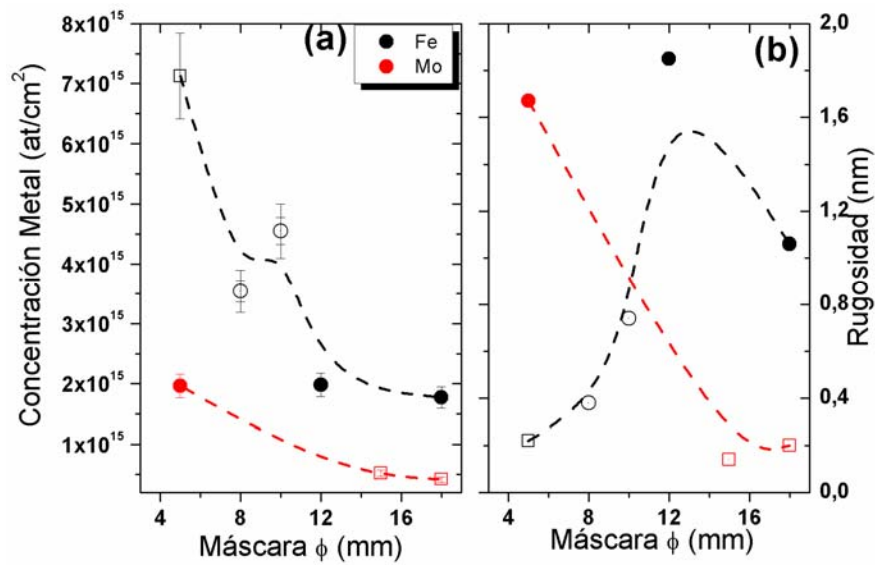


Figura 3.25: Concentración metálica obtenida por RBS (a) y rugosidad resultante en la superficie de Si (b) en función del tamaño y tipo de máscara utilizado: Fe y Mo. Asimismo los símbolos proporcionan información acerca de la morfología resultante caracterizada por la función sesgo: plana (□), nanoagujeros (○), y nanopuntos (●).

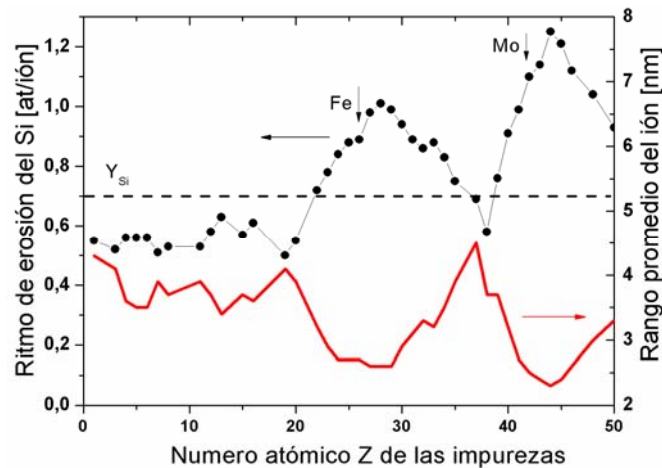


Figura 3.26: Ritmo de erosión parcial del Si durante la irradiación con iones de Ar a 1 keV sobre una aleación hipotética de 80% de Si y 20% Z en función del número atómico Z de las impurezas. La línea discontinua representa el ritmo de erosión para el Si puro.

Este resultado puede no ser intuitivo, ya que podríamos pensar que un depósito de cualquier material sobre una superficie debería ir asociado con un espesor de la superficie erosionada menor. Sin embargo, se puede llegar a entender por un efecto de amplificación de la tasa de erosión de Si debido a la presencia de impurezas metálicas de Fe en su superficie. Este efecto fue introducido por Berg *et al.* [57] y estudiado sobre una superficie de aluminio al introducir impurezas con distinto número atómico Z.

Para estudiar el efecto en el ritmo de erosión de *Si* por la acción de las impurezas presentes en la superficie, se realizaron simulaciones por *TRIM* a partir de blancos mixtos de *Si* con otros materiales de distinto número atómico. Las condiciones de la simulación fueron las siguientes: 80% *Si* y 20% *Z* con Ar^+ a 1 keV e incidencia normal. Los resultados del ritmo de erosión de *Si* en función del número atómico *Z* de las impurezas, se muestran en la figura 3.26. Asimismo se representa el rango promedio del los iones de Ar^+ proyectados en el blanco mixto (*Si* y *Z*). En la figura 3.26 se puede ver cómo el ritmo de erosión parcial de *Si* aumenta con la masa de las impurezas *Z*, además de mostrar unas fuertes oscilaciones correlacionadas con la densidad atómica de las impurezas. Este comportamiento se representa a través del rango promedio de penetración de los iones, ya que es inversamente proporcional a la densidad atómica de *Z*.

El resultado de que, a partir de impurezas como *Fe* y *Mo*, el ritmo de erosión parcial de *Si* se encuentre en torno a los máximos de las oscilaciones con un valor considerablemente superior que el correspondiente a un blanco de *Si* puro (línea discontinua), se debe a que las grandes masas de las impurezas provocan que el momento transferido por los iones en el blanco sea mucho más rápido que en el caso de un blanco de *Si* puro, resultando en rangos menores de profundidad y con una cascada más densa de colisiones. Este resultado va asociado con un aumento de la energía depositada en la superficie del blanco y por tanto en un aumento de la tasa de erosión comparada con una superficie de *Si* puro [57].

3.5 Heterogeneidades laterales

Hasta el momento, se ha estudiado la correlación existente entre morfología y la cantidad de metal presente durante el proceso de *IBS*, así como el efecto de la naturaleza del metal (química, distribución en profundidad de los metales en la matriz de *Si* y rendimiento de erosión según la cantidad y tipo de metal) en la morfología resultante obtenida en la superficie de *Si*. Sin embargo, aún no sabemos nada sobre cómo se distribuyen estos metales lateralmente en la superficie de *Si*; si estos metales están formando una capa continua y homogénea o si, por el contrario, están distribuidos de forma heterogénea donde existe una modulación composicional con la morfología de la superficie.

Es importante mencionar que dos de los trabajos teóricos resultan de especial relevancia por el estudio de las heterogeneidades horizontales y su correlación con

la modulación morfológica inducida por las diferencias de erosión y las difusiones superficiales en superficies de aleaciones. En el trabajo de *Shenoy et al.* [10] se demuestra cómo a través de la magnitud del flujo iónico se puede alterar y controlar el grado de descomposición de la aleación, dando como resultado una modulación composicional y morfológica a través de las diferencias entre los ritmos de erosión y las difusiones de los elementos de la aleación. Por otro lado, en el trabajo de *Kree et al.* [8] se demostró que a partir de diferentes recubrimientos metálicos se pueden llegar a inducir diferentes morfologías en las superficies del sustrato y cómo éstas se encuentran moduladas composicionalmente. Entre ellas, se encontraron *nanoestrías*, superficies *suavizadas* por una alta cantidad de recubrimiento, y la formación de *nanopuntos* por una supresión moderada del ritmo de erosión de la superficie debido a efectos de difusión activados por barreras *ES*.

Al igual que se ha realizado un estudio morfológico exhaustivo mediante *AFM* de las diferentes morfologías, y un análisis químico mediante *XPS* y *AES* de los dos tipos de patrones obtenidos (*nanoagujero* y *nanopunto*); a continuación se decidió realizar un estudio complementario para la localización de las impurezas mediante medidas de *HRTEM* y *EELS* en dos muestras representativas de este tipo de morfologías.

La figura 3.27 (a) muestra una imagen de *HRTEM* en corte transversal con patrones de *nanoagujeros* obtenidos por *IBS* con un flujo de $50 \mu A/cm^2$ y 20 min de erosión. La morfología de patrones de *nanoagujeros* se puede encontrar atenuada debido a la baja relación de aspecto y a la superposición de los patrones proyectados, es decir a problemas para resolver oquedades en sistemas no muy finos, en comparación con las imágenes de *AFM* en donde se empleó un aumento de contraste en la escala vertical para resaltar estas morfologías. Sin embargo, es destacable el buen acuerdo entre la imagen de *HRTEM* y las obtenidas por *AFM* a la hora de medir las dimensiones de los *nanoagujeros* obtenidas por ambas técnicas. Es decir, se han obtenido anchuras típicas entre $30\text{-}40 \text{ nm}$ y profundidades de los *nanoagujeros* de $\sim 2\text{-}3 \text{ nm}$. Un análisis similar se ha realizado para superficies con un patrón de *nanopuntos* y se muestra en la figura 3.27 (d). De la imagen de *HRTEM* se obtienen anchuras y alturas de los *nanopuntos* de $\sim 30\text{-}35 \text{ nm}$ y $\sim 2\text{-}3 \text{ nm}$, respectivamente, similares a las reportadas por *AFM* en apartados anteriores de este capítulo. Por otro lado, para ambos tipos de patrones (*nanoagujeros* y *nanopuntos*), las imágenes de *HRTEM* confirman la presencia de una capa amorfa de *Si* de $4\text{-}6 \text{ nm}$,

inducida por la irradiación iónica, y con espesores similares a los encontrados por RBS.

Las imágenes 3.27 (b)-(c) y (e)-(f) muestran los mapas elementales de *Fe* y *Mo* para un patrón de *nanoagujeros* y otro de *nanopuntos*, respectivamente, extraídos mediante *EELS* de la misma región mostrada en las imágenes de *HRTEM*. Conviene señalar que el tiempo de adquisición para los mapas elementales fue mucho más largo que el empleado para una imagen estándar de alta resolución. De esta forma, la posición de la muestra durante las medidas de *EELS* pudo verse desplazada ligeramente, lo que reduce la resolución. Por lo tanto, los trazos resultantes no pueden ser directamente superpuestos con la imagen de *HRTEM*. Estas imágenes confirman la presencia de impurezas metálicas, localizadas principalmente en la superficie. La banda más oscura de 2-3 nm en la capa amorfa de las imágenes de *HRTEM* revela la presencia de un material más denso. En nuestro caso, este material más denso sugiere que la localización de los metales ocurre en las primeras capas desde la superficie. Este resultado coincide con el análisis mediante *AES* del apartado anterior, donde la mayor concentración de metales ocurre en los tres primeros nanómetros desde la superficie. Este hecho, también implicaría la subestimación del porcentaje de concentración de metales obtenido mediante *RBS*, ya que se había considerado que los metales se distribuían de forma homogénea a lo largo de toda la capa amorfa de Si.

Tal y como se ha visto, el espesor amorfo extraído a partir del análisis de *RBS* así como las dimensiones de las estructuras de los agujeros y puntos mediante *AFM*, son consistentes con las medidas por *HRTEM*. Los datos de *EELS* concernientes a la distribución de las concentraciones de *Fe* y *Mo* no siguen la misma línea que los observados por *RBS* y *AES*. Según vimos mediante ambas técnicas, el *Fe* mostraba una señal de distribución en profundidad más ancha que en el caso de *Mo*, lo que contradice los resultados de *EELS* que parecen mostrar una banda de *Mo* (fig. 3.27 (c)) más ancha que la de *Fe* (fig. 3.27 (b)). Estas diferencias pueden deberse a artefactos por proyección en las medidas de *HRTEM*. Nótese que la banda oscura, en la imagen de *HRTEM* para un patrón de *nanopuntos*, nos sugiere una modulación composicional con la morfología de los *nanopuntos*. Es decir, dicha banda, donde se encontrarían los metales, es más intensa en los *nanopuntos* en comparación con la región entre ellos o región plana. Una mayor concentración de metales en los picos que en los valles de los patrones superficiales está en acuerdo con los resultados encontrados por *Kree* y *Shenoy* [8, 10].

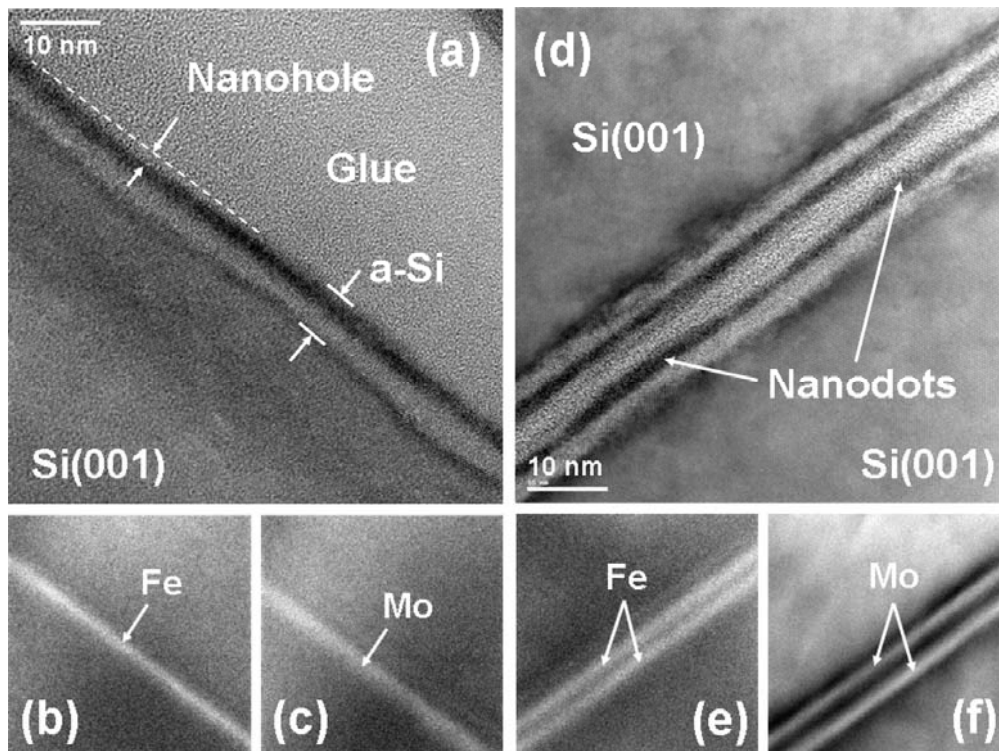


Figura 3.27: Imágenes de HRTEM en sección transversal de muestras con patrón de nanoagujeros (a) y nanopuntos (b). La línea punteada del panel (a) es una guía para el ojo para una mejor estimación de la profundidad del nanoagujero. Los mapas de EELS del mismo área de la imagen de HRTEM muestran la concentraciones de Fe (b)-(e) y Mo (c)-(f) para patrones de nanoagujeros (b),(c) y de nanopuntos (e),(f). En las imágenes (d)-(f) existen dos piezas de la misma muestra pegadas cara con cara donde la región intermedia es el pegamento.

Por otro lado, esta diferencia en la anchura de la banda oscura no se puede ver en la imagen de HRTEM para un patrón de *nanoagujeros*; quizá debido a la baja resolución comentada anteriormente cuando la superficie muestra oquedades como los *nanoagujeros*. A pesar de que tanto las imágenes de EELS como HRTEM sugieren una distribución metálica principalmente en la superficie, no puede descartarse una cierta contribución en profundidad de estos átomos metálicos a causa de un efecto de mezclado inducido por el haz iónico. Asimismo, no se puede afirmar mediante este análisis la existencia de una capa metálica continua debido a artefactos en proyección. En este sentido, aún queda abierta la pregunta de si existe una cierta modulación composicional con la morfología. Sin embargo, debido a la complejidad del análisis, la modulación composicional con la morfología de la superficie debería confirmarse mediante otras técnicas locales con mayor resolución. Entre ellas, podríamos destacar el AFM conductivo (CFM).

3.6 Posibles mecanismos para la selectividad morfológica

En el apartado anterior se ha establecido el papel relevante que juega la incorporación de metales en el tipo de morfología resultante pero no se han abordado los posibles mecanismos físicos involucrados en el proceso. Este escenario es complejo y difícil de estudiar, pero entre los posibles mecanismos se pueden considerar: i) cambios en la cascada de colisiones por la presencia local de impurezas, ii) naturaleza química del metal que conlleve a diferencias más efectivas en el ritmo de erosión de los elementos presentes, iii) heterogeneidades horizontales en la composición superficial de la muestra iv) efectos de *sputtering* preferencial y v) tensiones superficiales por la irradiación iónica bajo la presencia de metales.

3.6.1 Modificación de la cascada de colisiones

La incorporación de metales en la superficie irradiada puede provocar cambios locales en la cascada de colisiones en línea con las predicciones teóricas de los modelos continuos [58]. Teóricamente, se sabe que la formación de patrones de *nanoagujeros* y *nanopuntos* por IBS depende de la relación entre el rango del ion (α), el ensanchamiento longitudinal (α), y el lateral (μ) de la cascada de colisiones bajo determinadas condiciones de operación por IBS. Por tanto, la incorporación de metales puede alterar la cascada de colisiones introduciendo cambios en las razones entre α/α y α/μ , llegando consecuentemente a inducir cambios morfológicos. Este efecto es posible explorarlo a través de simulaciones con el código TRIM [41, 43]. Sin embargo, hay que tener en cuenta que trabajos previos realizados mediante simulación por TRIM dieron cuenta de la subestimación de los valores α y μ para la irradiación con iones a baja energía [16]. Por tanto se presenta exclusivamente los cambios cualitativos de α , α y μ inducidos por la irradiación en superficies mixtas de *Si/Fe/Mo*. Bajo este propósito, todos los valores se han normalizado con respecto al caso de un sustrato puro de *Si*. Los valores normalizados se muestran en la Tabla 3.3, para dos configuraciones: (a) una capa metálica de *Fe-Mo* con una relación entre ambos de 1.5, sobre un sustrato de *Si*, con cambios en el espesor de 0 a 3 nm y (b) un espesor fijo de 2.5 nm para una capa mixta *Si-Fe-Mo* para la misma relación Fe/Mo de 1.5 donde el contenido de metal se varía desde 0 al 30%. En el primer caso, α disminuye con el aumento de espesor metálico mientras que α y μ aumentan inicialmente hasta llegar a un espesor crítico de 1 nm para posteriormente

decaer con el aumento de espesor metálico. En el segundo caso, a , α y μ decrecen en todo el rango con el aumento de contenido metálico. Vale la pena señalar, que para una condición dada, los cambios en a , α y μ no tienen la misma magnitud.

Tabla 3.3. Valores de a , α y μ obtenidos por TRIM para dos configuraciones de muestra. Todos los datos se normalizaron respecto a un blanco de Si puro.

Espesor capa metálica (nm)	Contenido de metal (%)	a/a_{Si}	α/α_{Si}	μ/μ_{Si}
0	0	1	1	1
0.5	100	0.86	1.04	1.04
1	100	0.74	1.05	1.11
2	100	0.53	0.89	0.78
3	100	0.46	0.68	0.67
2.5	5	0.95	0.99	0.99
2.5	10	0.90	1	0.97
2.5	20	0.82	0.99	0.94
2.5	30	0.76	0.97	0.91

Finalmente, estas simulaciones muestran cualitativamente cómo el metal incorporado a las superficies de Si , tanto como capa metálica o capa mixta, pueden alterar de forma efectiva la cascada de colisiones de los iones dentro del sólido. A continuación, y utilizando la condición teórica para dilucidar el tipo de patrón obtenido a partir de los valores a , α y μ , se estudiará la tendencia cualitativa con el espesor y/o contenido de metal; a partir de la condición $l \propto (a_\alpha^2 - a_\alpha^4 - a_\mu^2)$ donde a_α y a_μ son a/α y a/μ , respectivamente; si $l < 0$, *Nanoagujeros* y $l > 0$, *Nanopuntos*.

Los valores de l para las dos configuraciones de la tabla 3.3 muestran siempre un valor < 0 , sugiriendo que independientemente del tipo de superficie (Si puro ó Si con metales), el patrón resultante será siempre de *nanoagujeros* (ya que $l < 0$). Sin embargo, no debemos olvidar que el TRIM subestima los valores de α y μ lo que podría cambiar sustancialmente el signo de la ecuación y por tanto de la morfología resultante. De hecho resulta muy extraño que en una superficie libre de impurezas metálicas (Si puro) se obtenga un valor de $l = -1$. Si partimos de que una superficie de Si puro desarrolla un patrón de *nanoagujeros*, aquellos valores de l que se alejen de forma significativa de $l = -1$ pueden sugerir que el patrón que debe formarse sean *nanoagujeros*; y esto ocurre siempre que el contenido y/o espesor metálico aumente.

3.6.2 Otros posibles mecanismos

Las condiciones experimentales y los resultados encontrados a lo largo de este capítulo para la formación selectiva de las diferentes morfologías no proporcionan una conclusión sólida acerca de los mecanismos de formación de los diferentes patrones (*nanoagujero/nanopunto*). Sin embargo, entender este proceso resulta complicado debido, por un lado, a la complejidad del sistema experimental donde los diferentes parámetros del mismo pueden verse interrelacionados y, por otro, a su carácter dinámico. Teóricamente, la formación de los diferentes tipos de patrones por *IBS*, podía ser seleccionada en base a cambios en los parámetros de la cascada de colisiones. Por tanto, hemos llegado a realizar simulaciones por *TRIM* para estudiar cómo podían cambiar estos parámetros bajo la presencia de una capa metálica en la superficie del sustrato de Si. Sin embargo, hemos visto como a partir de estas simulaciones no se pueden conseguir valores absolutos de los parámetros y tampoco se pueden incorporar procesos dinámicos de *IBS* bajo la incorporación simultánea de metal, que nos permitieran estudiar de una forma más realista el proceso que se está llevando a cabo en los experimentos. Además, este escenario puede llegar a ser bastante complejo, ya que podrían operar simultáneamente múltiples fenómenos.

Otro de los posibles mecanismos que puede jugar un papel importante en la estabilidad de los patrones generados es la tensión generada en las primeras capas superficiales a causa de la irradiación iónica a baja energía [59]. Esta cuestión se comenzó a estudiar tanto desde el punto de vista teórico como experimental [54, 59-61] en superficies de *Cu (001)* [61] y *Cu* policristalino [59] bajo la erosión con gases inertes. En todos estos casos, la tensión inducida por *IBS* es de tipo compresivo. Sin embargo, recientemente se ha sugerido que la tensión causante de la producción de *nanopuntos* en superficies de *Si* durante la irradiación con iones de Ar^+ y bajo la incorporación simultánea de *Mo* es de tipo tracción [34]. Por tanto, es posible que en nuestro sistema, dependiendo del contenido local de metal en la superficie, las diferentes tensiones superficiales pueden contribuir a la formación de los diferentes patrones (*nanoagujero/nanopunto*) por *IBS*. *Shenoy et al.* [10] dedujeron la existencia de una modulación composicional correlacionada con la topografía de la superficie para el proceso de *IBS* en superficies de aleaciones. En un principio, podríamos considerar esta posibilidad ya que en nuestro caso encontramos una correlación clara entre el contenido de metal y la morfología final de la superficie. Además, es evidente que la formación de siliciuros podría dar lugar a cambios

locales en el ritmo de erosión, o como ya hemos discutido, en la forma de la cascada de colisiones. Por otro lado, debemos considerar que procesos de IBS en sustratos formados por multi-elementos pueden dar lugar a efectos de erosión preferencial [54]. Sin embargo, en nuestro caso el escenario parece algo más complicado que un multi-compuesto en volumen ya que nuestro sistema consiste en una capa superficial de *Si-Fe-Mo* de $\sim 3-5$ nm de espesor sobre un sustrato de *Si (001)*. Por tanto, sería necesario realizar simultáneamente caracterizaciones morfológicas y químicas con una resolución lateral cercana al nanómetro.

Otra posible contribución a la formación de los patrones, podría surgir de lo que conocemos como efecto de *seeding* durante la nanoestructuración por IBS [6]. En general, impurezas que presenten un bajo ritmo de erosión [5], tales como *Mo*, o un alto punto de fusión [62], son posibles candidatos a actuar como semillas (*seed*). De hecho, en el trabajo presentado por *Tanemura et al* [6] se encontró la formación de estructuras del tipo *nanocoons*, alineadas según la dirección del haz de iones incidente para la erosión asistida con semillas de *Mo*. Durante este proceso, la migración tanto de los átomos del sustrato como de las semillas parece desempeñar un papel importante en la nanoestructuración por IBS [5]. De hecho recientemente, *Le Roy et al.* [9] demostraron que en semiconductores III-V el mecanismo de segregación del elemento que presenta una eficiencia de erosión más baja es el causante del proceso de nanoestructuración de acuerdo con el modelo de *Shenoy et al.* [10].

En resumen, se ha demostrado como el metal juega un papel importante tanto en la formación de patrones por IBS como en la selección de diferentes morfologías. Sin embargo, resulta evidente que se requiere de más investigaciones para una mejor comprensión de los mecanismos de nanoestructuración por IBS bajo la incorporación simultánea de metal. De esta forma, se necesitan grandes esfuerzos tanto experimentales como teóricos para discriminar la participación de algunos mecanismos mencionados anteriormente o para identificar otros adicionales.

3.7 Referencias

- [1] C.S. Madi, H.B. George and M.J. Aziz, "Linear stability and instability patterns in ion-sputtered silicon", *Journal of Physics-Condensed Matter*, **21** (22), 2009,
- [2] G. Ozaydin, A.S. Ozcan, Y.Y. Wang, K.F. Ludwig, H. Zhou, R.L. Headrick and D.P. Siddons, "Real-time x-ray studies of Mo-seeded Si nanodot formation during ion bombardment", *Applied Physics Letters*, **87** (16), 2005,
- [3] R.S. Robinson and S.M. Rossnagel, "Ion-beam-induced topography and surface-diffusion", *Journal of Vacuum Science & Technology*, **21** (3), 1982, p:790
- [4] S.M. Rossnagel and R.S. Robinson, "Surface-diffusion activation-energy determination using ion-beam microtexturing", *Journal of Vacuum Science & Technology*, **20** (2), 1982, p:195
- [5] M. Tanemura, M. Kobayashi, M. Kudo, H. Yamauchi, T. Okita, L. Miao and S. Tanemura, "Fabrication of densely distributed Si nanorods by Ar⁺-ion bombardment", *Surf. Sci.*, **600** (18), 2006,
- [6] M. Tanemura, H. Yamauchi, Y. Yamane, T. Okita and S. Tanemura, "Controlled fabrication of Mo-seeded Si microcones by Ar⁺-ion bombardment", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **215** (1-2), 2004, p:137
- [7] H. Hofsass and K. Zhang, "Surfactant sputtering", *Appl. Phys. a-Mat. Sci. & Process.*, **92** (3), 2008,
- [8] R. Kree, T. Yasserli and A.K. Hartmann, "Surfactant Sputtering: Theory of a new method of surface nanostructuring by ion beams", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **267** (8-9), 2009, p:1403
- [9] S.Le Roy, E. Barthel, N. Brun, A. Lelarge and E. Sondergard, "Self-sustained etch masking: A general concept to initiate the formation of nanopatterns during ion erosion", *J. App. Phys.* **106** (2009)
- [10] V.B. Shenoy, W.L. Chan and E. Chason, "Compositionally modulated ripples induced by sputtering of alloy surfaces", *Phys Rev Lett*, **98** (25), 2007, p:256101
- [11] Y. Zhao, G.-C. Wang and T.-M. Lu, "Characterization of amorphous and crystalline rough surfaces: Principles and Applications", *Academic Press, San Diego*, 2001,
- [12] P. Sigmund, "Theory of sputtering .i. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets", *Physical Review*, **184** (2), 1969, p:383
- [13] T. Bobek, S. Facsko, H. Kurz, T. Dekorsy, M. Xu and C. Teichert, "Temporal evolution of dot patterns during ion sputtering", *Physical Review B*, **68** (8), 2003,
- [14] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdt, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt and H.L. Hartnagel, "Formation of ordered nanoscale semiconductor dots by ion sputtering", *Science*, **285** (5433), 1999, p:1551
- [15] R. Gago, L. Vazquez, R. Cuerno, M. Varela, C. Ballesteros and J.M. Albella, "Production of ordered silicon nanocrystals by low-energy ion sputtering", *Applied Physics Letters*, **78** (21), 2001, p:3316
- [16] S. Facsko, H. Kurz and T. Dekorsy, "Energy dependence of quantum dot formation by ion sputtering", *Physical Review B*, **63** (16), 2001,
- [17] R. Gago, L. Vazquez, O. Plantevin, T.H. Metzger, J. Munoz-Garcia, R. Cuerno and M. Castro, "Order enhancement and coarsening of self-organized silicon nanodot patterns induced by ion-beam sputtering", *Applied Physics Letters*, **89** (23), 2006,
- [18] M. Castro, R. Cuerno, L. Vazquez and R. Gago, "Self-organized ordering of nanostructures produced by ion-beam sputtering", *Phys Rev Lett*, **94** (1), 2005, p:016102
- [19] L.J. Qi, L. Li, W.Q. Li, X.J. Yang, C.X. Gu and M. Lu, "Surface morphology evolution of Si(110) by ion sputtering as a function of sample temperature", *Chinese Physics*, **14** (8), 2005, p:1626
- [20] R.M. Bradley and J.M.E. Harper, "Theory of ripple topography induced by ion-bombardment", *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, **6** (4), 1988, p:2390

- [21] J. Muñoz-García, M. Castro and R. Cuerno, "Nonlinear ripple dynamics on amorphous surfaces patterned by ion beam sputtering", *Phys Rev Lett*, **96** (8), 2006, p:086101
- [22] F. Frost and B. Rauschenbach, "Nanostructuring of solid surfaces by ion-beam erosion", *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, **77**, 2003, p:1
- [23] W.B. Fan, W.Q. Li, L.J. Qi, H.T. Sun, J. Luo, Y.Y. Zhao and M. Lu, "On the role of ion flux in nanostructuring by ion sputter erosion", *Nanotechnology*, **16** (9), 2005, p:1526
- [24] G. Ehrlich and F.G. Hudda, "Atomic view of surface self-diffusion - tungsten on tungsten", *Journal of Chemical Physics*, **44** (3), 1966, p:1039
- [25] M. Xu and C. Teichert, "How do nanoislands induced by ion sputtering evolve during the early stage of growth?", *Journal of Applied Physics*, **96** (4), 2004, p:2244
- [26] F. Frost, A. Schindler and F. Bigl, "Roughness evolution of ion sputtered rotating InP surfaces: Pattern formation and scaling laws", *Physical Review Letters*, **85** (19), 2000, p:4116
- [27] B. Ziberi, F. Frost, B. Rauschenbach and T. Hoche, "Highly ordered self-organized dot patterns on Si surfaces by low-energy ion-beam erosion", *Applied Physics Letters*, **87** (3), 2005,
- [28] B. Ziberi, F. Frost and B. Rauschenbach, "Formation of large-area nanostructures on Si and Ge surfaces during low energy ion beam erosion", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **24** (4), 2006, p:1344
- [29] B. Ziberi, F. Frost and B. Rauschenbach, "Self-organized dot patterns on Si surfaces during noble gas ion beam erosion", *Surface Science*, **600** (18), 2006, p:3757
- [30] J. Muñoz-García, L. Vazquez, R. Cuerno, J.A. Sánchez-García, M. Castro and R. Gago, *Self-Organized Nanopatterning by Ion Beam Sputtering*, in *Towards Functional Nanomaterials, Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology*, Z.M. Wang, Editor. 2009: New York, Springer.
- [31] U. Valbusa, C. Boragno and F.B. de Mongeot, "Nanostructuring surfaces by ion sputtering", *Journal of Physics-Condensed Matter*, **14** (35), 2002, p:8153
- [32] F. Frost, B. Ziberi, T. Hoche and B. Rauschenbach, "The shape and ordering of self-organized nanostructures by ion sputtering", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **216**, 2004, p:9
- [33] R. Gago, L. Vazquez, O. Plantevin, J.A. Sanchez-Garcia, M. Varela, M.C. Ballesteros, J.M. Albella and T.H. Metzger, "Temperature influence on the production of nanodot patterns by ion beam sputtering of Si(001)", *Physical Review B*, **73**, 2006,
- [34] G. Ozaydin, K.F. Ludwig, H. Zhou and R.L. Headrick, "Effects of Mo seeding on the formation of Si nanodots during low-energy ion bombardment", *J. Vac. Science & Technology B*, **26** (2), 2008, p:551
- [35] G. Ozaydin-Ince and K.F. Ludwig, "In situ x-ray studies of native and Mo-seeded surface nanostructuring during ion bombardment of Si(100)", *Journal of Physics-Condensed Matter*, **21** (22), 2009,
- [36] O. Malis, J.D. Brock, R.L. Headrick, M.S. Yi and J.M. Pomeroy, "Ion-induced pattern formation on Co surfaces: An x-ray scattering and kinetic Monte Carlo study", *Physical Review B*, **66** (3), 2002,
- [37] G.K. Wehner and D.J. Hajicek, "Cone formation on metal targets during sputtering", *Journal of Applied Physics*, **42** (3), 1971, p:1145
- [38] L.B. Begrambekov, A.M. Zakharov and V.G. Telkovsky, "Peculiarities and mechanism of the cone growth under ion bombardment", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **115** (1-4), 1996, p:456
- [39] E. Kotai, "Computer methods for analysis and simulation of rbs and erda spectra", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **85** (1-4), 1994,
- [40] W.-K. Chu, J.W. Mayer and M.-A. Nicolet, "Backscattering Spectrometry", *Academic Press, New York*, 1978,
- [41] SRIM- *The Stopping and Ranges of Ions in Solids*, www.srim.org. J.F. Ziegler, J.P. Biersack and M.D. Ziegler. 1983.

- [42] W. Moller, W. Eckstein and J.P. Biersack, "Tridyn - binary collision simulation of atomic-collisions and dynamic composition changes in solids", *Computer Physics Communications*, **51** (3), 1988.
- [43] J.P. Biersack and L.G. Haggmark, "A Monte-carlo computer-program for the transport of energetic ions in amorphous targets", *Nuclear Instruments & Methods*, **174** (1-2), 1980, p:257
- [44] B. Gelin, A.M. Barklund, C. Nender and S. Berg, "Patterning with the use of ion-assisted selective delposition", *Vacuum*, **41** (4-6), 1990, p:1074
- [45] H.F. Winters and P. Sigmund, "Sputtering of chemisorbed gas (nitrogen on tungsten) by low-energy ions", *Journal of Applied Physics*, **45** (11), 1974, p:4760
- [46] R. Bruce, S. Eicher and W.D. Westwood, "Effect of resputtering on composition of wsix films deposited by multilayer sputtering", *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, **6** (3), 1988, p:1642
- [47] D.G. Swartzfager, S.B. Ziemecki and M.J. Kelley, "Differential sputtering and surface segregation - the role of enhanced diffusion", *Journal of Vacuum Science & Technology*, **19** (2), 1981, p:185
- [48] A.K. Hartmann, R. Kree and T. Yasseri, "Simulating discrete models of pattern formation by ion beam sputtering", *Journal of Physics-Condensed Matter*, **21** (22), 2009,
- [49] S.K. Tan, R. Liu, C.H. Sow and A.T.S. Wee, "Self-organized nanodot formation on InP(100) by oxygen ion sputtering", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **248** (1), 2006, p:83
- [50] J.A. Sanchez-Garcia, R. Gago, R. Caillard, A. Redondo-Cubero, J.A. Martin-Gago, F.J. Palomares, M. Fernandez and L. Vazquez, "Production of nanohole/nanodot patterns on Si(001) by ion beam sputtering with simultaneous metal incorporation", *Journal of Physics-Condensed Matter*, **21** (22), 2009,
- [51] J.A. Sanchez-Garcia, L. Vazquez, R. Gago, A. Redondo-Cubero, J.M. Albella and Z. Czigany, "Tuning the surface morphology in self-organized ion beam nanopatterning of Si(001) via metal incorporation: from holes to dots", *Nanotechnology*, **19** (35), 2008,
- [52] D. Briggs and M.P. Seah, "Practical Surface Analysis", *New York: Wiley*, **1**, 1990,
- [53] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis and J.F. Moulder, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", *Perkin-Elmer Physical Electronics*, 1979,
- [54] V.I. Zaporozhenko and M.G. Stepanova, "Preferential sputtering in binary targets", *Progress in Surface Science*, **49** (2), 1995, p:155
- [55] R.S. Li, "Influence of bombardment-induced gibbsian segregation on alloy sputtering", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **82** (2), 1993
- [56] S. Macko, F. Frost, B. Ziberi, D.F. Forster and T. Michely, "Is keV ion-induced pattern formation on Si(001) caused by metal impurities?", *Nanotechnology*, **21** (8), 2010, p:85301
- [57] S. Berg and I. Katardjiev, "Resputtering effects during ion beam assisted deposition and the sputter yield amplification effect", *Surface & Coatings Technology*, **84** (1-3), 1996, p:353
- [58] M. Feix, A.K. Hartmann, R. Kree, J. Munoz-Garcia and R. Cuerno, "Influence of collision cascade statistics on pattern formation of ion-sputtered surfaces", *Physical Review B*, **71** (12), 2005,
- [59] W.L. Chan and E. Chason, "Stress evolution and defect diffusion in Cu during low energy ion irradiation: Experiments and modeling", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **26** (1), 2008, p:44
- [60] N. Kalyanasundaram, M.C. Moore, J.B. Freund and H.T. Johnson, "Stress evolution due to medium-energy ion bombardment of silicon", *Acta Materialia*, **54** (2), 2006, p:483
- [61] K. Dahmen, M. Giesen, J. Ikononov, K. Starbova and H. Ibach, "Steady-state surface stress induced in noble gas sputtering", *Thin Solid Films*, **428** (1-2), 2003, p:6
- [62] G.K. Wehner, "Cone formation as a result of whisker growth on ion bombarded metal-surfaces", *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, **3** (4), 1985, p:1821

CAPÍTULO 4

DINÁMICA TEMPORAL DE PATRONES DE NANOPUNTOS AUTO-ORGANIZADOS EN SUPERFICIES DE SI: EXPERIMENTO Y TEORÍA

4.1 Introducción

La formación de patrones de *nanopuntos* se ha observado, con mayor o menor orden, en diversos semiconductores, GaSb [1-4], InP [5], InSb [1, 5], Si [6, 7] o Ge [8] y bajo diversas condiciones experimentales. Este hecho sugiere que el proceso de formación de patrones es independiente de la naturaleza del blanco, lo que ha motivado a los teóricos a describir las características generales del proceso utilizando para ello modelos continuos.

Sin embargo, la diversidad tan grande de estudios experimentales en el campo, han mostrado diferencias significativas en las tendencias generales en función de los distintos parámetros (energía, ión, temperatura, flujo, etc.). Por tanto, es necesario realizar estudios sistemáticos que permitan entender cuáles son los mecanismos de nanoestructuración que influyen en la dinámica de formación de los patrones de *nanopuntos*. Se ha elegido realizar el estudio sobre este tipo patrones, ya que permiten tener un control morfológico en el tiempo sin que llegue a producirse un cambio en el tipo de patrón. Hecho que no ocurría con los patrones de *nanoagujeros* del capítulo anterior, donde cambios en el flujo o la dosis daban lugar a transiciones morfológicas en el tipo de patrón.

El resultado más importante derivado de los estudios de nanoestructuración expuestos en el capítulo anterior se refiere al establecimiento de una correlación entre la morfología superficial y el contenido de metal residual después de la irradiación con iones de baja energía. La fuente de iones ACC-IS utilizada permite un menor control del aporte metálico ya que este proviene de dos fuentes

simultáneamente. Por tanto, para los experimentos realizados en este capítulo, se utilizó la fuente Kaufman, ya que consigue un mejor control del aporte de metales al provenir éstos solamente de la máscara. Para estos experimentos se han utilizado máscaras de 12 mm de diámetro a fin de obtener un aporte bajo de metal en muestra y producir así únicamente patrones de *nanopuntos*. Medidas de RBS confirman la incorporación sistemática de impurezas en todas las muestras en el rango $1-2 \times 10^{15}$ at/cm², el cual es consistente con la producción de patrones de *nanopuntos*, según vimos en el capítulo anterior. Por otro lado, al tener un aporte equivalente de estas impurezas en todas las muestras, se espera que su contribución afecte de la misma manera a todas ellas durante el proceso de IBS.

El capítulo se ha dividido en dos secciones diferentes, en la sección 4.1 se expone el estudio de la evolución temporal de patrones de nanopuntos en superficies de silicio (001), por la irradiación con iones de Ar⁺ de baja energía y bajo la incorporación simultánea de metales, a diferentes flujos iónicos. Este parámetro es proporcional a la velocidad de erosión superficial (es decir, al ritmo de erosión) por lo que su contribución resulta abordable en los modelos continuos aplicados a los procesos de IBS ya que esta variable influye tanto en los mecanismos de erosión como de difusión superficial presentes en dichos modelos. Como ejemplo de la influencia del ritmo de erosión en la evolución morfológica de los patrones de *nanopuntos* cabe destacar el estudio de *Gago et al* [7], realizado a través de la dinámica temporal sobre dos superficies Si(001) y Si(111). Las conclusiones de dicho estudio permitieron observar que si bien las propiedades cualitativas del proceso son similares en ambas superficies, la tasa de erosión observada en los experimentos es diferente para cada orientación cristalina. Aquella superficie que tiene una tasa de erosión más alta (Si [111]) es, a su vez, la que tiene una dinámica más rápida y la que antes alcanza la saturación. Asimismo, se obtiene una mejora del orden para aquellas dinámicas que presentan una tasa de erosión más baja. Estos resultados han motivado a realizar un análisis detallado de la influencia de Φ en las morfologías de las superficies mediante AFM, utilizando la formulación teórica de escalado dinámico, donde la evolución temporal de la distancia entre patrones (*coarsening*), rugosidad y grado de orden de los *nanopuntos*, proporciona información relevante para conocer los mecanismos involucrados durante el proceso de nanoestructuración. Para finalizar, este estudio permite evaluar si existen posibles desviaciones con respecto a las predicciones teóricas debido a la presencia de impurezas metálicas en las superficies de silicio.

Otra de las cuestiones importantes a estudiar se refiere a las condiciones iniciales del material utilizado, es decir a su cristalinidad y rugosidad. Estudios anteriores probaron que la formación de patrones por IBS se puede dar tanto en superficies inicialmente amorfas como cristalinas [9]. Sin embargo, el estudio de la formación de patrones en superficies de Si (001) y Si (111) [7] señaló que a pesar de que la formación de patrones no se ve afectada por su cristalinidad, ésta si puede afectar a la dinámica del proceso. De nuevo, el hecho de que la cristalinidad superficial no determine la formación de patrones es compatible con la teoría [10] que considera que la superficie es amorfa, bien originalmente o bien inducida por la acción del haz de iones. Por otro lado, estudios recientes acerca de la rugosidad y estructura inicial del blanco han demostrado la influencia de éstos en la dinámica de formación de patrones [11-13]. En este sentido, resulta de especial interés el estudio llevado a cabo en la sección 4.2, donde se realiza un análisis cuantitativo mediante AFM, del papel que juega la condición inicial del blanco en el proceso de nanoestructuración, evaluando la influencia de la rugosidad inicial y el grado de cristalinidad durante la irradiación con iones de baja energía simultáneamente en superficies de silicio amorfo, crecidas mediante la técnica de pulverización catódica magnetrón en corriente continua, y superficies de silicio cristalino (001).

4.2 Evolución temporal de los patrones de nanopuntos a diferentes flujos iónicos en superficies de Si (001)

En esta sección se estudiará la influencia del flujo iónico Φ , en la dinámica de formación de *nanopuntos* auto-organizados en superficies de Si (001) por IBS bajo la incorporación simultánea de metal. Tal y como vimos en el capítulo anterior, a través de la cantidad de impurezas metálicas presentes durante el proceso de nanoestructuración somos capaces de controlar el tipo de morfología resultante [14, 15]. En este caso, partiendo de la condición de formación de *nanopuntos* se estudiará la dinámica temporal tanto de la longitud de onda del patrón de *nanopuntos* como de la rugosidad superficial bajo la irradiación a diferentes flujos iónicos. Asimismo, se determinará la influencia de estas impurezas metálicas en el comportamiento predicho por los modelos teóricos, ya que los modelos continuos no incorporan en sus ecuaciones los efectos de la presencia de impurezas durante el bombardeo iónico. En el trabajo, que a continuación se presenta, se realiza un estudio sistemático del papel del flujo iónico (Φ) en la evolución temporal de las superficies de Si (001) para un amplio rango de Φ ($3 \times 10^{14} - 25 \times 10^{14}$ iones/cm²s) y dosis

hasta $\sim 1 \times 10^{19}$ iones/cm². Para ello se utilizaron blancos de Si (001) comerciales que se irradiaron con iones de Ar⁺ a 1 keV. Los iones se extraen de una fuente comercial tipo Kaufman de 3 cm de diámetro de haz localizada a ~ 20 cm del sustrato. Tal y como se describió en el capítulo 2, primeramente se ajustó la densidad de corriente (o flujo iónico) deseada en muestra a través de la copa de Faraday situada en un obturador (“*shutter*”) movable. Posteriormente, se comprobaron los valores medidos de flujo iónico a través de la calibración realizada a posteriori del ritmo de erosión (SR) a cada flujo, midiendo la cantidad de material erosionado mediante perfilometría. En la tabla 4.1 se muestran los valores experimentales de los ritmos de erosión calculados para cada flujo iónico, así como los esperados por TRIM. Tal y como se puede ver los valores experimentales resultan proporcionales al flujo, y del orden que los calculados por TRIM, mostrando el buen acuerdo entre ellos.

Tabla 4.1. Valores de los ritmos de erosión calculados mediante perfilometría para cada flujo iónico y los esperados según TRIM.

J [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Φ [iones/cm ² s]	SR [nm/min]	SR (por TRIM) [nm/min]
100	6×10^{14}	6.2 ± 0.6	5.8
220	14×10^{14}	14.7 ± 0.8	12.75
300	19×10^{14}	19.6 ± 0.8	17.4
400	25×10^{14}	24.5 ± 0.8	23.2

4.2.1 Análisis morfológico mediante AFM

En la figura 4.1 se muestran las imágenes de AFM de un conjunto representativo de superficies irradiadas a diferentes tiempos para un flujo Φ de 6×10^{14} iones/cm²s (panel de la izquierda) y 25×10^{14} iones/cm²s (panel de la derecha). Las funciones de auto-correlación de cada imagen de AFM se muestran en las imágenes insertadas obtenidas sobre áreas de 400×400 nm². En la fig. 4.1 (a) se puede ver cómo para bajo flujo y tiempos cortos de irradiación, 10 min, el patrón aún no se ha desarrollado.

Si comparamos los datos de AFM entre ambos flujos, se puede afirmar que la formación de los *nanopuntos* ocurre temporalmente antes para la condición de alto flujo (comparar fig. 4.1 (a) y (e)). Otro resultado que se deriva de la figura 4.1 es la corrugación emergente a largas distancias para largos tiempos de irradiación, lo cual

es compatible con la aparición de una región en la PSD con pendiente negativa para $k < 2\pi/\lambda$. De nuevo, este efecto ocurre a tiempos más cortos para la dinámica de alto flujo (fig. 4.1 (g)) en comparación con la de bajo flujo (fig. 4.1 (d)). Las imágenes insertadas muestran las funciones de auto-correlación de las imágenes de AFM, donde se puede ver cómo los *nanopuntos* se ordenan localmente de forma hexagonal, sin embargo la información acerca del grado de orden se ha de obtener de la semi-anchura de la PSD en la fig. 4.2 (a)-(b).

En la figura 4.2, se pueden seguir las evoluciones temporales a través de la PSD de cada imagen de AFM tanto a bajo (fig. 4.2 (a)) como a flujo alto (fig. 4.2 (b)). La curva de la PSD correspondiente a $t = 10 \text{ min}$ para la serie temporal de bajo flujo (fig. 4.2 (a), curva negra) aún no muestra la presencia de un pico característico asociado a la formación del patrón, como se pudo comprobar en la fig. 4.1 (a) por la ausencia del mismo patrón en la superficie. Igualmente, se puede ver cómo todas las curvas presentan un desplazamiento del pico hacia valores más pequeños de k con el tiempo, lo cual pone de manifiesto un aumento de la longitud de onda λ ; es decir indica que existe un ensanchamiento del patrón (*coarsening*) hasta alcanzar un valor fijo en torno a k_f . Para los casos de bajo y alto flujo respectivamente este valor corresponde a (a) $k_f = 0.019 \text{ nm}^{-1}$ y (b) $k_f = 0.018 \text{ nm}^{-1}$; es decir con valores de λ (a) $53 \pm 2 \text{ nm}$ y (b) $55 \pm 2 \text{ nm}$ respectivamente. De esta forma, los patrones muestran características similares en cuanto a rugosidad, *coarsening* y orden para largos tiempos de irradiación ($> 120 \text{ min}$). Tras 2 horas de bombardeo, la PSD correspondiente a alto flujo (fig. 4.2 (b)) muestra una pendiente negativa, que sigue una ley de potencias, para valores pequeños de k . Sin embargo, esto aún no ocurre para el mismo instante de tiempo en el caso de bajo flujo (fig. 4.2 (a)), lo que indica que aún no se ha alcanzado la saturación en estas condiciones.

Tal y como se mostró en el capítulo 2, si la anchura a mitad de altura del pico principal de la PSD se hace más pequeña (tal y como puede verse en la fig. 4.2) implica que el patrón es más ordenado, aumentando de esta forma la longitud de correlación del sistema, ξ [16]. Es decir, la fig. 4.2 sugiere un aumento del orden con la dosis total de iones recibida. Esta tendencia ya se observó en estudios previos de superficies mono-elementales [7] y semiconductores compuestos [2].

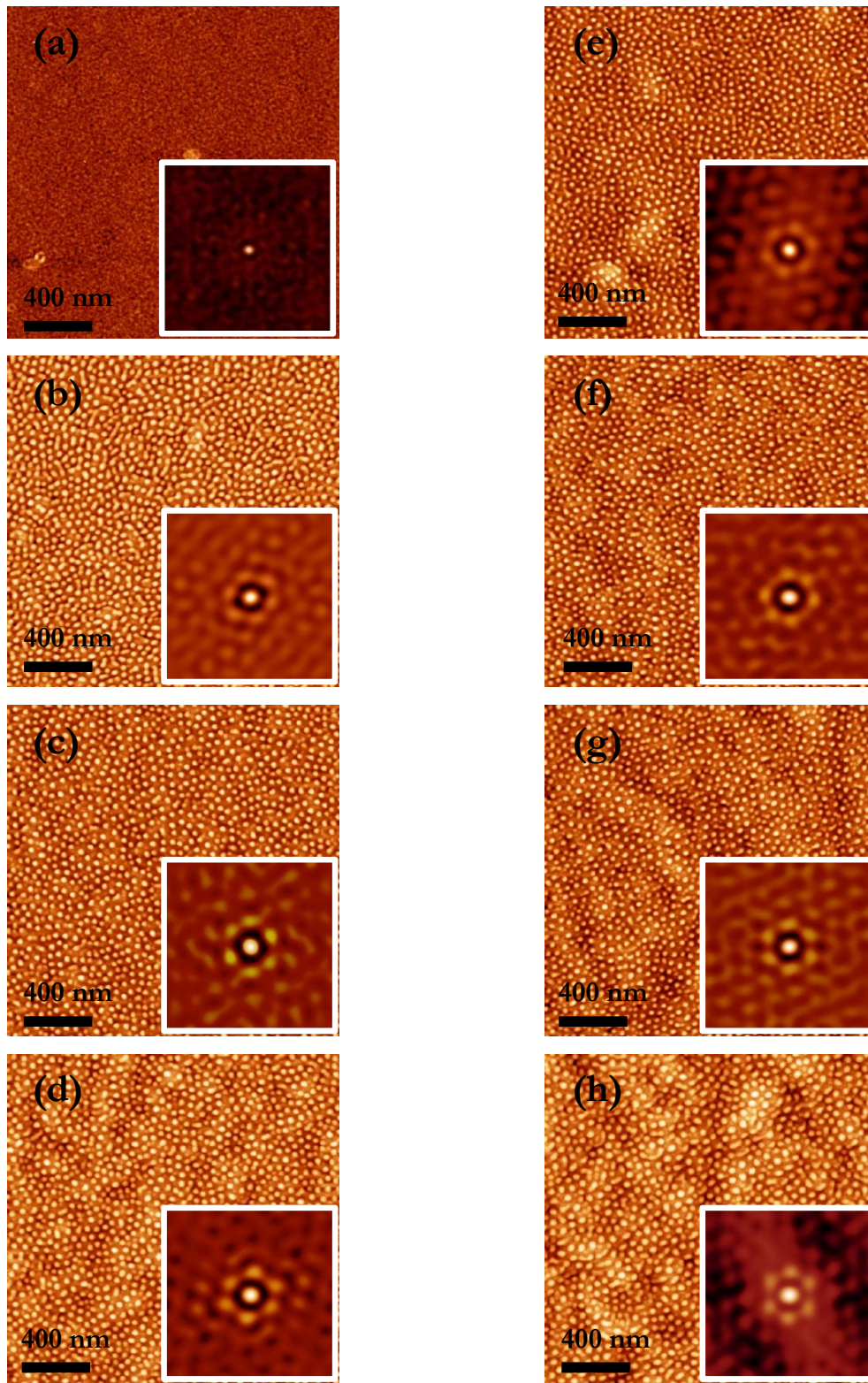


Figura 4.1: Imágenes de AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ muestran la evolución de superficies de Si (001) irradiadas con 1 keV de Ar^+ a $\Phi = 6 \times 10^{14}$ iones/ cm^2s (izquierda) y $\Phi = 25 \times 10^{14}$ iones/ cm^2s (derecha) para 10 (a,e), 30 (b,f), 60 (c,g) y 120 (d,h) min. Las imágenes insertadas muestran las funciones de auto-correlación para cada imagen sobre áreas de $400 \times 400 \text{nm}^2$.

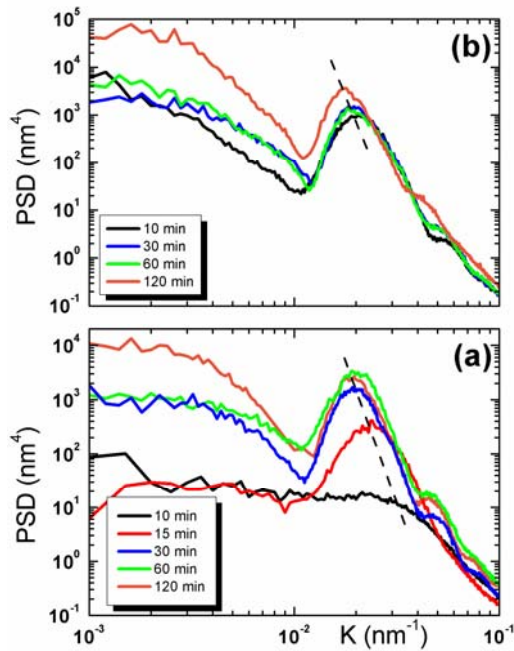


Figura 4.2: Funciones PSD para superficies de Si(001) irradiadas a diferentes tiempos a la condición de flujo bajo (a) $\Phi = 6 \times 10^{14}$ iones/cm²s y flujo alto (b) $\Phi = 25 \times 10^{14}$ iones/cm²s.

A continuación, se realizará un estudio más detallado de las evoluciones temporales de las morfologías superficiales obtenidas para los cuatro valores de flujo iónico mostrados anteriormente en la tabla 4.1. En la figura 4.3 (a) y (b) se muestran las evoluciones temporales de las características morfológicas superficiales, λ y w respectivamente, para los 4 flujos indicados anteriormente, a partir de los análisis de las imágenes de AFM. En la rugosidad global del sistema (w) se observa un crecimiento abrupto debido a la formación de los patrones en los instantes iniciales, junto con el ensanchamiento (*coarsening*) de la distancia entre patrones, aumentando de esta forma λ .

Los exponentes de *coarsening* y de la rugosidad superficial antes de la saturación se resumen en la tabla 4.2. A tiempos largos de irradiación tanto w como λ , tienden al régimen de saturación después de un tiempo crítico (t_c), a partir del cual las pendientes se hacen más pequeñas. Este tiempo crítico se muestra en la grafica 4.3 (a). En la literatura se han encontrado diferentes exponentes de *coarsening* a través de la ley de potencias $\lambda \sim t^\gamma$, antes de la saturación, para tres sistemas:

- (a) En superficies de Si irradiadas bajo incidencia normal por iones de Ar⁺ a 1.2 keV con $\Phi \approx 240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Gago et al. encontraron un exponente $\gamma \sim 0.2$ [6].
- (b) En blancos de GaSb irradiados a 0.5 keV con Ar⁺ a un flujo $\Phi \approx 800 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ Xu et al. encontraron un exponente de 0.14 ± 0.03 [3].

- (c) Por último en superficie de InP irradiadas a 1 keV pero con un flujo menor $\Phi \approx 233 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ se encontró un exponente de 0.23 ± 0.01 [5].

Si comparamos estos resultados con los valores de los exponentes de *coarsening* mostrados en la tabla 4.2, observamos que todos los sistemas muestran valores próximos entre sí, en el rango 0.1 – 0.3, a diferentes flujos iónicos, distintas energías y sobre diferentes blancos. Sin embargo, no se puede saber si un cambio del 300% en el exponente de *coarsening* es o no relevante ya que todas las variables (flujo, energía y blanco) están cambiando a la vez. Por ello, se requiere la realización de estudios más controlados donde una única variable sea la que cambie. En estos experimentos, donde la única variable que cambia es el flujo iónico hasta un orden del $\sim 400\%$, la tabla 4.2 sugiere que el valor del exponente de *coarsening* antes de producirse la saturación es independiente de Φ ; mostrando únicamente una dependencia con el valor del tiempo en el que se alcanza la saturación del sistema (t_c). Tal y como se puede ver, este tiempo de estabilización se alcanza antes para flujos más altos.

La medida de la rugosidad proporciona información acerca de las alturas de los *nanopuntos* así como sus fluctuaciones. Para superficies de GaSb [2], w aumenta rápidamente con el tiempo de erosión para alcanzar posteriormente la saturación a tiempos más cortos que los observados en superficies de Si [6]. En la región inicial, *Xu y Teichert* encontraron un exponente $\beta = 0.9 \pm 0.1$ [3], a partir de la ley de potencias $w \sim t^\beta$. Este valor tan elevado podría ser una indicación de que la rugosidad superficial aumenta exponencialmente en vez de seguir una ley de potencias. Tras alcanzar el valor máximo, a tiempos largos de irradiación, la rugosidad superficial decrece ligeramente en algunos casos antes de alcanzar el valor de saturación.

Tabla 4.2: Valores de los exponentes de *coarsening* γ_1 y del exponente de rugosidad, β antes de la saturación.

J ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	T_c (min)	$\gamma_1 (\lambda \sim t^\gamma)$	$\beta (w \sim e^{\beta t})$
100	40	0.27 ± 0.02	$1 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$
220	20	0.3 ± 0.02	$2 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$
300	15	0.28 ± 0.02	$3 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$
400	10	0.29 ± 0.02	$4 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$

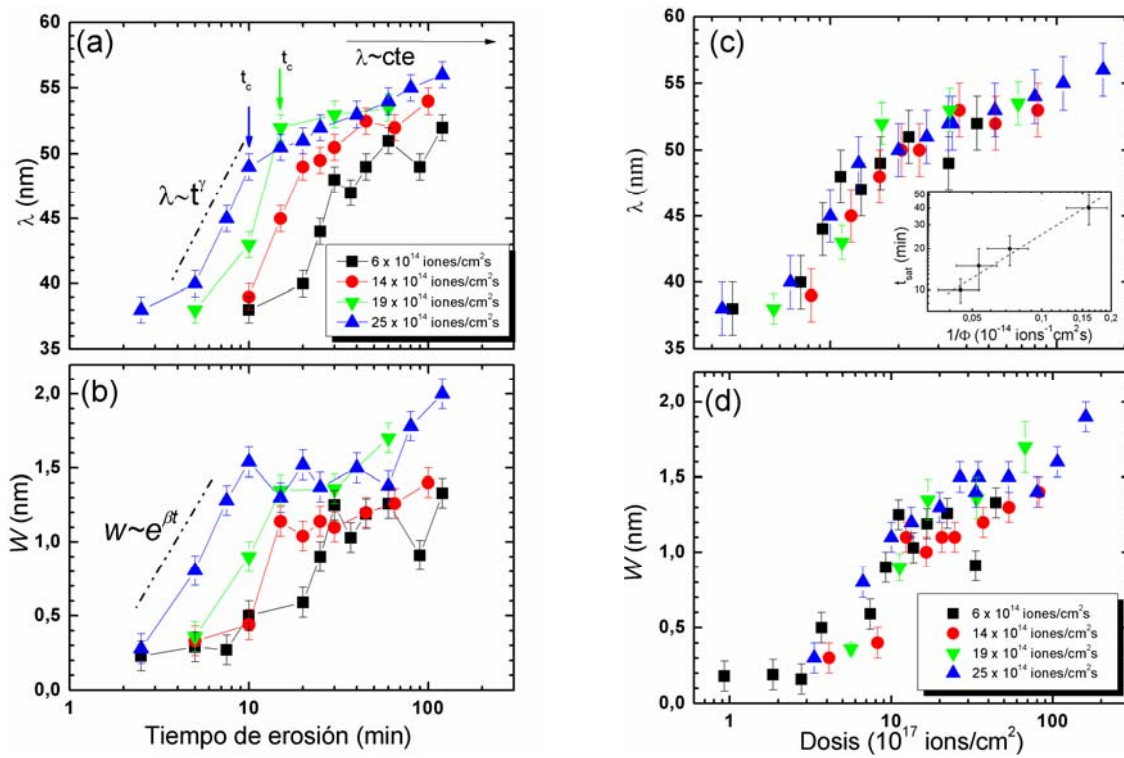


Figura 4.3: Evolución temporal de la longitud de onda λ (a) y la rugosidad w (b) a diferentes flujos (tal y como se sigue en la leyenda). Asimismo, se representa la longitud de onda λ (c) y la rugosidad w (d) de los patrones de nanopuntos en función de la dosis total de iones. Nótese el colapso de todos los datos presentados en las imágenes (a) y (b). La gráfica insertada en (c) representa la relación lineal del tiempo de saturación (régimen de estabilización) con el inverso del flujo Φ . La longitud de onda se representa siempre en escala logarítmica, mientras que la rugosidad está en escala semilogarítmica (es decir sólo el eje X es logarítmico).

Igualmente, en superficies de *InP* [17] se obtuvo un exponente de $\sim 0.74 \pm 0.03$. Para superficies de Si se encontró un comportamiento similar, tanto para blancos fijos [6] como en rotación [18], es decir un incremento abrupto en la rugosidad en los instantes iniciales, seguido de la saturación a tiempos largos. En estudios posteriores sobre el mismo blanco de Si, a través de la utilización de diferentes iones Ar^+ , Kr^+ y Xe^+ , se encontró de la misma forma un régimen en el que la rugosidad aumenta exponencialmente. De los análisis realizados en este capítulo para la evolución temporal de los *nanopuntos* se deriva, también, un comportamiento exponencial en la rugosidad (nótese que sólo el eje X está en escala logarítmica en la figura 4.3 (c) y (d)) y donde los exponentes β (tabla 4.2) indican una dependencia lineal con el flujo.

Para saber si las características de los patrones dependen del ritmo de llegada de los iones (Φ) o si, por el contrario, dependen únicamente de la dosis total de

iones, se puede reescalar la evolución temporal a los diferentes flujos en función de la dosis. Este resultado se muestra en la misma fig. 4.3 para la dinámica tanto de la longitud de onda λ (fig. 4.3 (c)) como de la rugosidad w (fig. 4.3 (d)), pudiéndose observar el colapso de todas las curvas en un único comportamiento. Esto quiere decir que bajo las condiciones utilizadas la dinámica de los patrones de *nanopuntos* está definida por el número total de iones y no por el ritmo de erosión (es decir, el flujo Φ). Sin embargo, tal y como se muestra en las dinámicas de los patrones, Φ define la velocidad a la que tiene lugar el proceso. Este comportamiento da lugar a una relación lineal entre el tiempo al que se alcanza la saturación (o estabilización de los patrones) con la inversa del flujo $1/\Phi$ (ver la grafica insertada en la figura 4.3 (c)). Este resultado es relevante para aplicaciones tecnológicas de la formación de patrones por IBS, refiriéndose a la velocidad y control del proceso. Para un mayor entendimiento y/o explicación de estos resultados se ha realizado la integración numérica del modelo hidrodinámico continuo a dos campos propuesto por *Muñoz-García et al* [ref] y discutido en el Anexo B.

4.2.2 Comparación cuantitativa de los resultados experimentales con el modelo hidrodinámico a dos campos

En este apartado, se contrastarán los resultados experimentales recién expuestos con las predicciones teóricas derivadas del modelo continuo de dos campos mostradas en el Anexo B, permitiendo una descripción cuantitativa de la dinámica experimental a través del modelo señalado y que a continuación se muestra. En el Anexo B se puede comprobar que la descripción de importantes propiedades del patrón, tales como son el *coarsening* y su orden, requieren el acoplamiento de h con un término adicional de campo relacionado con la capa móvil de transporte de materia (flujo viscoso). A pesar de todos estos esfuerzos, aún no se había realizado una descripción cuantitativa de la evolución temporal de formación de patrones en el contexto teórico a fin de comparar con los resultados experimentales. Recordemos, la ecuación efectiva que describe la evolución de la altura de una superficie según el modelo hidrodinámico de dos campos para el caso isotrópico [ref] (incidencia normal) es:

$$\partial_t h = -\nu \nabla^2 h - B \nabla^4 h + l_1 (\nabla h)^2 + l_2 \nabla^2 (\nabla h)^2 \quad (4.1)$$

Todos los coeficientes de la ecuación (4.1) son estrictamente proporcionales a Φ [19], a excepción de B que representa la difusión superficial efectiva y que puede ser de origen térmico o erosivo. Para las condiciones experimentales utilizadas en este capítulo (baja temperatura), se espera que la morfología final de los patrones sea independiente de Φ , apoyando que el único proceso de difusión que opera es el de origen erosivo, en el que B también llega a ser proporcional a Φ .

A continuación, a partir de las relaciones mostradas en la tabla 4.3 (descritas en el Anexo B) se pueden estimar los valores de los coeficientes de la ecuación (4.1) correspondientes a cada flujo (ver tabla 4.4) [20]. De esta forma para la condición de flujo bajo y considerando que el tiempo donde comienza la formación de los *nanopuntos* corresponde a $t_l \approx 6.25$ min, su valor de longitud de onda asociado es $\lambda_l \approx 35$ nm, la longitud de onda a la que se alcanza la saturación $\lambda_f \approx 50$ nm y la amplitud saturada de la altura de los *nanopuntos* $A_f \approx 4$ nm, se pueden obtener los valores de los coeficientes de la ecuación 4.1 que se muestran en la tabla 4.4 para esta condición de flujo bajo. Si asumimos que el único mecanismo de difusión que opera se debe al término erosivo, todos los coeficientes de la ecuación 4.1 serán proporcionales al flujo iónico Φ . Entonces, podemos obtener los nuevos valores de los coeficientes para las otras condiciones de flujo iónico, tal y como se muestra en la tabla 4.4.

Una vez estimados estos coeficientes se procedió a la integración numérica de la ecuación 4.1, dando lugar a las simulaciones en 2+1 (sustrato bidimensional) mostradas en la fig. 4.4. También se puede realizar una comparación entre los perfiles obtenidos de las simulaciones teóricas y los experimentales tanto para el caso de flujo bajo Φ_1 , tal y como se puede ver en la figura 4.5 (a) y (b) como para flujo alto (ver fig. 4.5 (c) y (d)). Como se puede observar, la amplitud simulada y la anchura de las estructuras formadas coinciden a tiempos equivalentes. Además, el desorden de alturas medido a través de la rugosidad global, es bastante similar en ambos sistemas tanto para 10 min como para 30 min de irradiación.

Tabla 4.3. Relaciones para estimar los valores de los coeficientes de la ecuación 4.1 con el tiempo de formación de los patrones t_f , su longitud de onda asociada λ_f , la longitud de onda de saturación λ_s y su amplitud saturada A_f .

t_f	λ_f	λ_s	A_f
$4B/v^2$	$2\pi\left(\frac{2B}{v}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{32l_2}{l_1}\right)^{1/2}$	$1.25v/l_1$

Tabla 4.4. Valores de los coeficientes de la ecuación 1 para los distintos flujos iónicos, partiendo de $\Phi_1 = 6 \times 10^{14}$ iones/cm²s y guardando el resto la proporcionalidad con el flujo Φ .

Φ (iones/cm ² s)	v (nm ² /min)	B (nm ⁴ /min)	l_1 (nm/min)	l_2 (nm ³ /min)
6×10^{14}	10	156	3	236
14×10^{14}	23	364	7	550
25×10^{14}	42	650	12.5	982

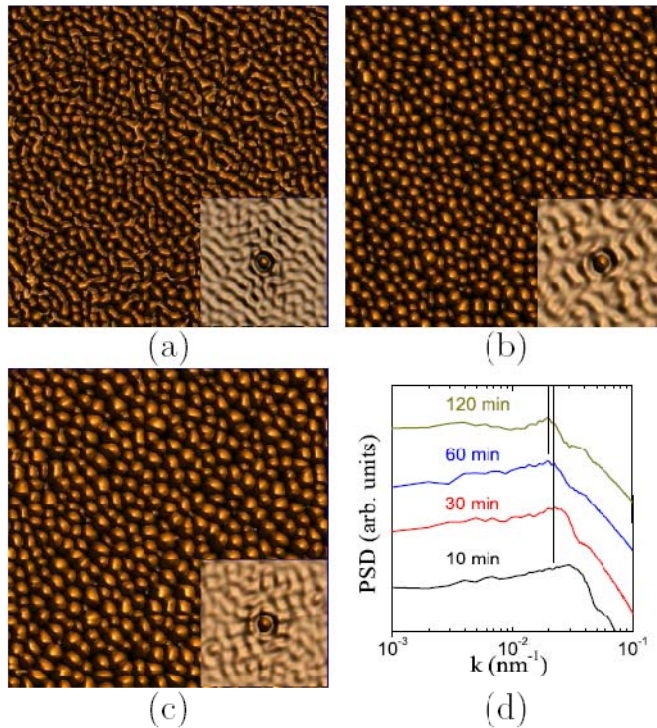


Figura 4.4: Imágenes numéricas de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de las superficies a bajo flujo $\Phi_1 = 6 \times 10^{14}$ iones/cm² a $t = 10$ min (a), $t = 30$ min (b), y $t = 60$ min (c). Las imágenes insertadas corresponden a las funciones de auto-correlación tomadas sobre un área de 400×400 nm². (d) Curvas PSD extraídas de las imágenes de AFM a diferentes tiempos.

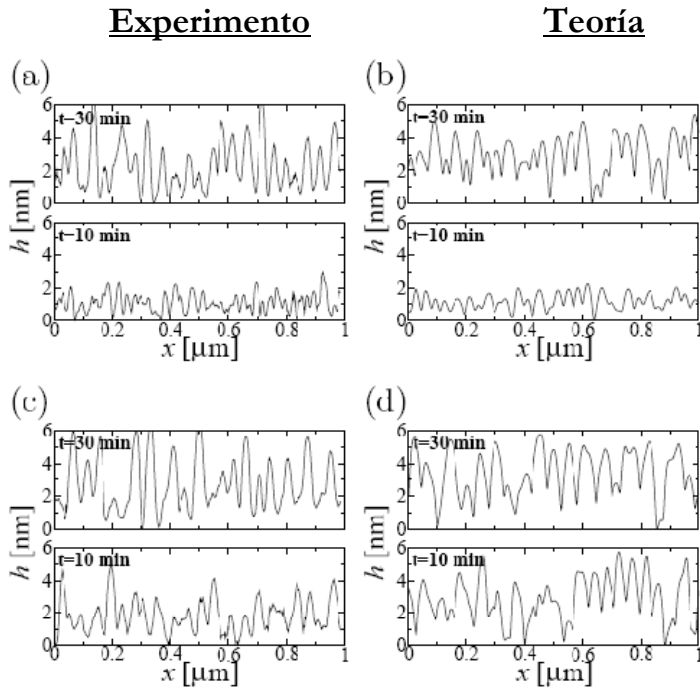


Figura 4.5: Perfiles superficiales de imágenes experimentales (izquierda) y simulaciones numéricas (derecha) para $\Phi_1 = 6 \times 10^{14}$ iones/cm² (a,b) y $\Phi_3 = 25 \times 10^{14}$ iones/cm² (c,d), después de 10 min y 30 min de irradiación.

La correlación cuantitativa entre las simulaciones numéricas y los datos experimentales se puede verificar a través de las evoluciones temporales de w y λ mostradas en la figura 4.6. Las líneas continuas representan los datos obtenidos de las simulaciones teóricas, mientras que los puntos hacen referencia a los datos experimentales (ya mostrados en la sección anterior pero que aquí se vuelven a incluir para una mejor comparación con las simulaciones numéricas). A pesar del buen acuerdo entre las simulaciones y los experimentos, existen pequeñas diferencias entre las predicciones teóricas y los datos experimentales de las características de los patrones, como son en los valores asintóticos de la longitud de onda λ_f . Estas discrepancias se pueden entender mejor considerando el valor del coeficiente adimensional $r = \nu l_2 / B l_1$. Conviene recordar que las predicciones de la amplitud final de los *nanopuntos* así como su longitud de onda son sólo válidas para procesos de *coarsening* reducidos (valores grandes de r). En este caso, se tiene un valor de $r \approx 5$ en las simulaciones numéricas, el cual se encuentra en el límite inferior de validez de las aproximaciones analíticas, que podría explicar las pequeñas diferencias encontradas entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales [21].

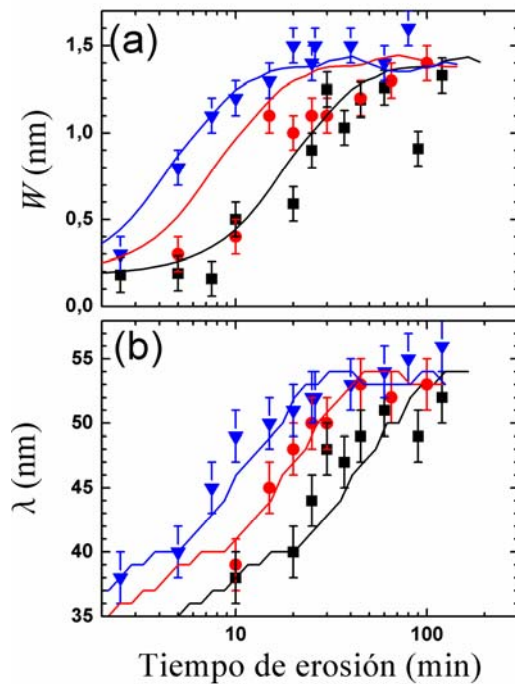


Figura 4.6: Evolución temporal de la rugosidad global w (a) y la longitud de onda de los patrones λ (b) de los experimentos para diferentes valores de flujo Φ : $\Phi_1 = 6 \times 10^{14}$ iones/ cm^2s (triángulos negros), $\Phi_2 = 14 \times 10^{14}$ iones/ cm^2s (cuadrados rojos) y $\Phi_1 = 25 \times 10^{14}$ iones/ cm^2s (puntos verdes), extraídos de las imágenes de AFM. Las líneas continuas representan los correspondientes a los resultados obtenidos de las simulaciones numéricas.

De nuevo, se puede ver que el comienzo de la formación del patrón así como la estabilización de éste a tiempos largos, tienen lugar a escalas temporales más cortas para flujos altos. Tal y como se mostró en el apartado anterior en la evolución de w y λ en función de la dosis, el colapso entre todas las curvas corrobora el resultado de que el principal mecanismo de difusión presente en los experimentos es el inducido por la irradiación iónica. Este resultado está de acuerdo con la observación de que los valores asintóticos de las morfologías no se vean afectados por la velocidad de las dinámicas de erosión. Sin embargo, contrasta con la tendencia obtenida en la referencia [7], donde un ritmo mayor de erosión da lugar a valores asintóticos en λ más bajos que los resultantes en una dinámica más lenta. Esta discrepancia se puede explicar si asumimos que en la ref. [7] el principal mecanismo de relajación superficial se encuentra activado térmicamente.

4.2.3 Estudio de la evolución de orden para diferentes flujos iónicos

El tamaño de los dominios ordenados de los patrones de *nanopuntos* es una propiedad esencial de este tipo de patrones debido al potencial en sus aplicaciones tecnológicas. Tal y como se ha mostrado en el capítulo 2, la función de autocorrelación se presenta como una herramienta esencial para observar el orden local que presentan los patrones [16]. Un ejemplo de esta función se muestra en las imágenes insertadas de la figura 4.1 donde se puede observar la presencia de seis

puntos brillantes que indican el orden hexagonal de los patrones de *nanopuntos*. Además de la observación de esta principal simetría, resulta de especial interés cuantificar el grado de orden de los nanopatrones. Aunque la cuantificación de esta magnitud es una cuestión abierta, en la literatura se pueden encontrar dos principales métodos a fin de estimar el grado de orden ó longitud de correlación lateral de los patrones, ξ , generados por IBS (ver capítulo 2):

- i) a través de la anchura a mitad de altura del pico principal observado en la función PSD de los datos obtenidos por AFM [y
- ii) utilizando técnicas de radiación sincrotrón tales como GISAXS y GID.

El primer método presenta una desventaja que es el carácter local de las técnicas de SPM (*Scanning Probe Microscopy*). Atendiendo a las dinámicas de los patrones, el uso de técnicas como GID y GISAXS proporciona un análisis cuantitativo de λ (longitud de onda) y ξ (longitud de correlación) complementario al obtenido por la técnica de AFM pero con el inconveniente de un acceso limitado a las técnicas. El hecho de que en la técnica de sincrotrón (GISAXS) los datos sean tomados sobre áreas más grandes que los analizados localmente por AFM le confiere una mejor estadística.

Estudios previos realizados sobre el grado de orden en diferentes superficies como Si [7, 18], GaSb [2] e InP [22] proporcionan una evidencia del aumento de orden con la dosis empleada. Sin embargo, sólo en el estudio realizado por *Gago et al.* [7] se comparó por primera vez el grado de orden asintótico para distintas dinámicas. Ya que los experimentos realizados en esta sección están íntimamente relacionados con la velocidad de erosión de las dinámicas a través del uso de diferentes flujos iónicos (proporcionales entre sí), a continuación se realizará un análisis de ξ a dos flujos iónicos extremos: bajo flujo ($\sim 60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\Phi \sim 3 \times 10^{14}$ iones/ cm^2s) y alto flujo ($400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\Phi = 25 \times 10^{14}$ iones/ cm^2s). La figura 4.7 muestra las medidas de GISAXS realizadas sobre muestras seleccionadas de las series temporales de bajo flujo y alto flujo indicadas anteriormente.

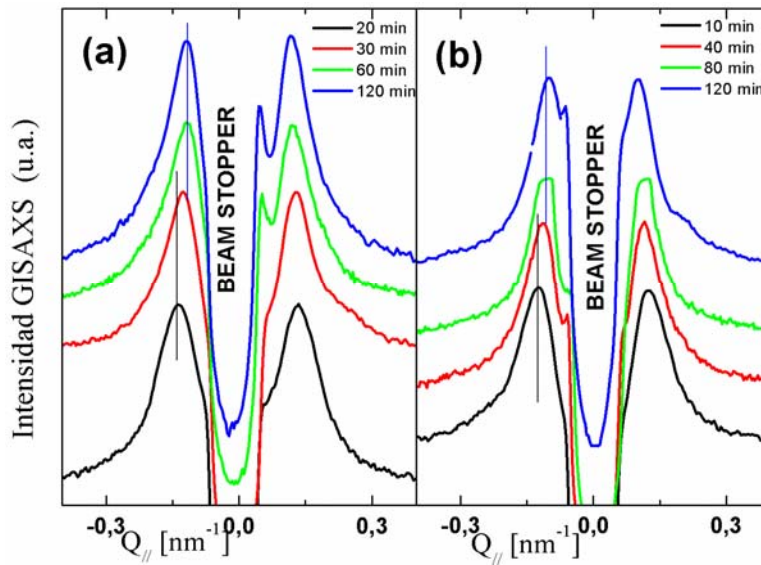


Figura 4.7: Barridos de GISAXS para superficies de Si(001) irradiadas a diferentes tiempos y a flujos (a) $\Phi = 3 \times 10^{14}$ iones/cm²s y (b) $\Phi = 25 \times 10^{14}$ iones/cm²s.

En los espectros de GISAXS (alto y bajo flujo, figuras 4.7 (a) y (b) respectivamente) se observa cómo el máximo local ($Q_{\max} = 2\pi/\lambda$), asociado con la longitud de onda del nanopatrón, se desplaza hacia valores más pequeños del vector de onda (mayores longitudes de onda), lo que pone de manifiesto el aumento en la longitud de onda del patrón (*coarsening*) con la dosis para ambos flujos iónicos. Por otro lado, en la misma figura 4.7 se observa cómo la anchura del pico principal se hace más pequeña al aumentar el tiempo de bombardeo, lo que indica que el orden del patrón mejora con el tiempo. Una medida de la dimensión lateral de los dominios ordenados viene dada por la longitud de correlación, ξ . Esta longitud de correlación para GISAXS, se ha definido en el capítulo 2 a través del ajuste espectral que considera la convolución de forma y la función de estructura [23] a partir del modelo SRO (orden a corto alcance) [24, 25]

En las figuras 4.8 (a) y (b) se comparan las evoluciones temporales de los valores de λ y ξ , respectivamente, obtenidas por AFM y GISAXS para las condiciones de trabajo a flujo bajo y alto. En el caso de AFM, ξ se ha obtenido del inverso del FWHM para el pico de la PSD. Ambas técnicas muestran una evolución cualitativamente similar para λ y ξ . Es decir, se observa que λ crece con el tiempo hasta que satura a un valor de $\lambda \sim 52 - 54$ nm para $t > 40$ min, en el caso de bajo flujo; mientras que a flujo alto la saturación se alcanza a tiempos más cortos ~ 10 min mostrando valores más altos en $\lambda \sim 54-60$ nm. En las medidas de AFM se

obtienen valores más pequeños en ξ que los de GISAXS; esto se debe a que esta última técnica permite obtener una mejor medida al promediar sobre mayores regiones espaciales (asumiendo que la muestra es homogénea). Aunque ξ parece saturar antes en el caso de la evolución con un mayor ritmo de erosión (flujo más alto), los valores asintóticos de saturación para ambas dinámicas resultan similares. Es decir, el grado de orden en estas condiciones de trabajo es independiente del ritmo de erosión, contrastando con la observación realizada por *Gago et al* [7] donde dinámicas con un ritmo de erosión más bajo tienden asintóticamente a un mayor grado del orden final de los patrones.

Este último resultado no concuerda con las observaciones mostradas en este capítulo, donde el orden final es independiente de Φ , y las características de los patrones muestran valores asintóticos similares. Nótese que los cambios introducidos ahora, en cuanto al ritmo de erosión, suponen un aumento del mismo del $\sim 400\%$ en comparación con la ref. [7] donde cambios de tan solo el 10% daban lugar a un aumento del $\sim 25\%$ en ξ . Sin embargo, hay que resaltar que el ritmo de erosión para el caso de flujo más alto utilizado aquí (~ 24.5 nm/min) es hasta dos veces inferior que el encontrado en la ref. [26] (~ 52 nm/min). Este hecho implica que, la temperatura alcanzada en la ref. [26] sería superior a la indicada en estos experimentos (< 200 °C). Por lo tanto se puede suponer que, procesos de relajación superficial debido a la difusión térmica gobernarían los experimentos de la ref. [7] mientras que los procesos de relajación superficial asociados al impacto de los iones predominarían en los experimentos mostrados en este capítulo.

Como se ha comentado, una magnitud relevante para entender la dinámica en procesos de *coarsening* es la relación entre los parámetros lineales y no lineales: $r = vl_2/Bl_1$. Este parámetro nos da una medida del ensanchamiento de las estructuras ya que cuanto mayor es r , más aumenta la longitud de onda del patrón y da lugar a un patrón más ordenado. De esta forma, en la ref. [7] el parámetro r cambiaría según la tasa de erosión empleada, ya que si asumimos difusión térmica, B sería independiente de Φ . Sin embargo, en los experimentos de flujo iónico realizados en este trabajo (bajo flujo y temperatura) se ha comprobado que la relajación superficial (B) dominante es la de origen erosivo. Por tanto, esto implica que B dependa de Φ y cambie en la misma proporción que v , l_1 y l_2 en la relación del parámetro r . De esta forma, r es constante en aquellos casos que la relajación superficial dominante sea de origen erosivo.

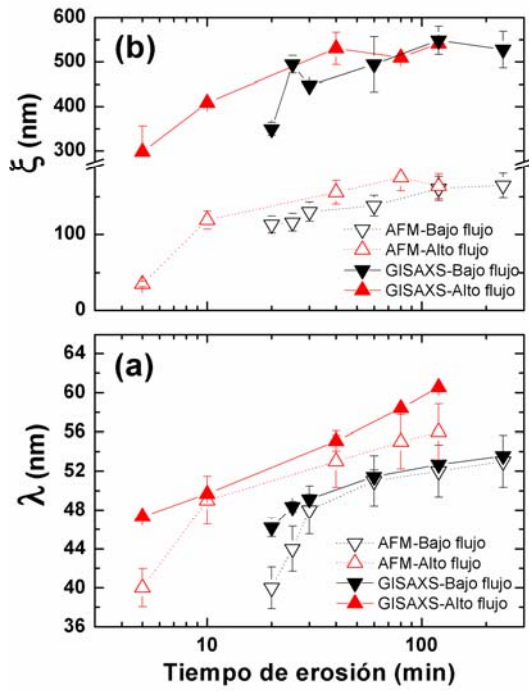


Figura 4.8 Evolución temporal de la longitud de onda λ (fig. (a)) y la longitud de correlación ξ (fig. (b)) durante el bombardeo a bajo flujo ($\Phi = 3 \times 10^{14}$ iones/cm²s) y alto flujo ($\Phi = 25 \times 10^{14}$ iones/cm²s) obtenida a partir de los datos de AFM y GISAXS.

Con el fin de entender esto, se ha estudiado la evolución temporal del orden integrando la ecuación (4.1) unidimensional para dos casos:

- dos flujos iónicos extremos ($\Phi = 6 \times 10^{14}$ iones/cm²s y $\Phi = 25 \times 10^{14}$ iones/cm²s) teniendo en cuenta que todos los coeficientes cambian en la misma proporción con Φ (ver tabla III), por tanto r es fijo para ambos flujos ($r \sim 5$). (fig. 4.9 (a)) [27].
- Los dos ritmos de erosión distintos (SR) de la ref. [7]; para $\nu = 0.68$, $B = 1$, $l_1 = 0.028$ y $l_2 = 0.136$ (alta tasa de erosión) y $\nu = 0.748$, $B = 1$, $l_1 = 0.031$ y $l_2 = 0.15$ (baja tasa de erosión). Es decir para $r = 3.3$ y $r = 3.6$ respectivamente. (fig. 4.9 (b)).

Ya que para estudiar el grado de orden asintótico se necesitan tiempos de simulación muy elevados, a fin de reducir algo estos tiempos se ha integrado la ecuación unidimensional ya que reduce considerablemente el tiempo de integración con respecto al caso bidimensional. Aunque la comparación cuantitativa con los datos experimentales no va a poder realizarse, sí podemos obtener una información cualitativa de dicho análisis. En la figura 4.9 (a) se observa cómo ξ satura primero para el caso de mayor ritmo de erosión (flujo alto). Sin embargo, los valores

asintóticos de ξ resultan iguales para ambas dinámicas, confirmando los resultados experimentales de la figura 4.8 (b). En la figura 4.9 (b) se ha representado tanto la longitud de correlación como la longitud de onda del patrón (imagen insertada) de los experimentos de la ref. [26]. Se puede observar que λ satura primero para el caso de mayor tasa de erosión (alto SR), mientras que la de menor SR satura más tarde y su valor asintótico resulta mayor. Lo mismo ocurre con ξ , es decir satura antes en el caso de la muestra con mayor SR y su valor asintótico parece indicar que resultará inferior que para el caso de bajo SR, sin embargo para confirmar este resultado habría que irse a tiempos de simulación mayores. Debemos notar que, al igual que ocurría con las medidas de AFM, la longitud de correlación en saturación es del orden de $\xi \sim 3\lambda$.

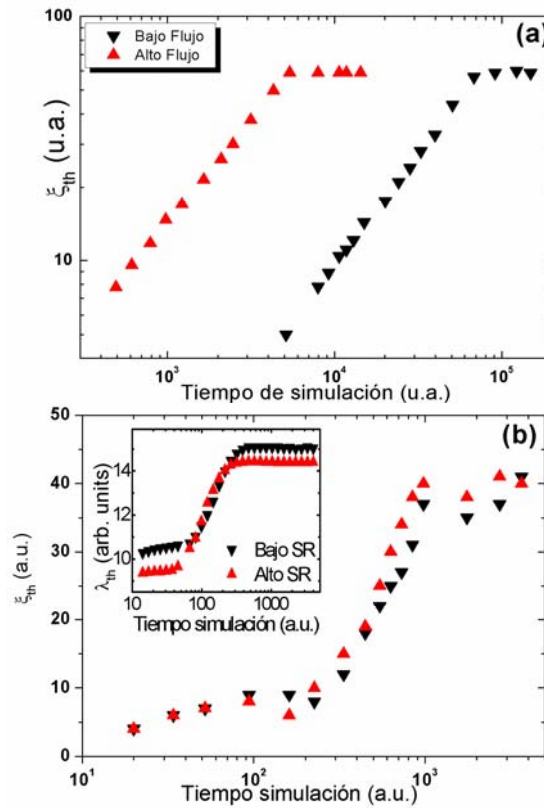


Figura 4.9 Evolución temporal de la longitud de correlación ξ , obtenido a partir de las simulaciones numéricas de la ecuación 4.1 en 1d para (a) los valores de los coeficientes de la tabla III correspondientes a las condiciones de bajo flujo ($\Phi = 6 \times 10^{14}$ iones/ cm^2s) y alto flujo ($\Phi = 25 \times 10^{14}$ iones/ cm^2s), donde r es fijo en ambos casos, $r = 5$; y (b) para r variable, $r = 3.3$ (bajo SR) y $r = 3.6$ (alto SR). La imagen insertada muestra la evolución temporal de la longitud de onda λ .

4.3 Influencia de las condiciones iniciales del blanco: Cristalinidad y rugosidad

Hasta el momento la mayoría de los estudios existentes, tanto desde el punto de vista experimental como teórico, de nanoestructuración por IBS se han centrado en la dinámica de formación de patrones y su influencia con ciertos parámetros experimentales (energía, ángulo, flujo y dosis). Es decir, tanto en la existencia de un proceso de *coarsening* a tiempos cortos como en la región de saturación donde los patrones son estables a tiempos largos de irradiación. Sin embargo, si atendemos a las condiciones iniciales y cómo afectan éstas en la formación de los patrones, dichos estudios han recibido hasta la fecha un interés un tanto marginal. Incluso en su escasa existencia tampoco se encuentran estudios cuantitativos que comparen la influencia de las condiciones iniciales. Por lo que a continuación nos centraremos en estudiar cuantitativamente la influencia tanto de la cristalinidad inicial del blanco cómo el efecto de partir de una cierta rugosidad en la dinámica de formación de los patrones.

4.3.1 Dinámica temporal de formación de patrones de *nanopuntos* en superficies a-Si y c-Si.

Los primeros estudios acerca de la influencia de la cristalinidad inicial del blanco mostraron cualitativamente la independencia del estado, cristalino o amorfo, para la formación de patrones de *nanopuntos* en GaSb [9], así como en superficies con diferentes orientación cristalográfica [7]. Esta independencia se debe al hecho de que el haz de iones induce siempre una amorfización en las capas más superficiales de materiales semiconductores (ver capítulo 3), compatible con la teoría de Sigmund [10]. Sin embargo, en este último trabajo [7] se encontró que, a pesar de que la cristalinidad superficial no afecta a la formación de los patrones, sí podía influir en su dinámica.

Por otro lado, modelos teóricos recientes apuntan a la importancia de considerar una capa de flujo viscoso superficial para el proceso de formación de patrones. Esta capa de transporte se podría correlacionar con la capa amorfa inducida por la irradiación iónica. Por todo ello, resulta de gran interés estudiar si la presencia de una amorfización previa y con un espesor distinto que el generado por la irradiación iónica influye en el proceso de nanoestructuración por IBS. Estas evidencias muestran la necesidad de realizar un estudio cuantitativo comparando las dinámicas de formación de nanopatrones en superficies inicialmente cristalinas (c-

Si) y amorfas (a-Si). Para este estudio, se prepararon láminas de Si amorfo crecidas sobre Si (001) mediante la técnica de pulverización catódica. Las condiciones experimentales para la preparación de láminas de silicio amorfo (a-Si) con una rugosidad superficial similar a la del silicio cristalino ($w_{aSi} \sim 0.22 \text{ nm}$) están descritas en el capítulo 2. Posteriormente, estos sustratos de a-Si se irradiaron con iones de Ar^+ a 1 keV e incidencia normal utilizando para ello un cañón de iones Kaufman a una distancia de 20 cm de los blancos. Previamente a la irradiación, se ajustó mediante la copa de Faraday el flujo iónico a dos valores, $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, a fin de estudiar igualmente el efecto del flujo en estos sistemas. Para evitar posibles cambios en el flujo iónico utilizado y poder comparar directamente las dinámicas de formación de los patrones en ambas superficies, se irradiaron simultáneamente los sustratos de c-Si junto con los de a-Si colocados en el mismo portamuestras. Además, para que la irradiación iónica sea aún más homogénea, se rotó el portamuestras con una velocidad constante de 10 rpm.

A partir de las medidas de perfilometría, se encontró que el ritmo de erosión para el a-Si a la condición de flujo bajo ($100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) era de $\sim 6\text{-}7 \text{ nm}/\text{min}$, por lo que para evitar que se alcanzase la intercara lámina/sustrato (espesor de a-Si $\sim 1 \mu\text{m}$) los tiempos de erosión no sobrepasaron los 120 min. Por otro lado, para la condición de flujo alto ($300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) el ritmo de erosión correspondía a $\sim 21 \text{ nm}/\text{min}$ por lo que en este caso sólo se realizaron tiempos de bombardeo hasta 45 min. También debe recordarse, que al cubrir parcialmente con máscaras los sustratos se incorpora metal en las superficies que podría llegar a influir en la formación de los patrones [14, 15]. Sin embargo, ya que las condiciones de ritmos de erosión se mantuvieron constantes en cada experimento, la incorporación de metal presente en las muestras se espera que sea la misma en cada serie de flujo. Por tanto, se ha considerado que el efecto del metal no es relevante para la discusión de los resultados que se presentarán a continuación.

4.3.1.1 Dinámica temporal a flujo bajo

Las figuras 4.10 (a) y (e) muestran las topografías iniciales (antes de la irradiación) de una superficie plana de a-Si y un sustrato comercial de c-Si, respectivamente. La superficie inicial en ambos casos es muy plana, con rugosidades $w \sim 0.2 - 0.3 \text{ nm}$, por lo que el efecto de la rugosidad inicial en la dinámica se espera que no tenga un papel relevante en este caso. La evolución temporal de las morfologías de cada superficie bajo la irradiación con iones de Ar^+ a 1 keV se

puede seguir en las figuras 4.10 (b)-(d) y 4.10 (f)-(h) para superficies a-Si y c-Si, respectivamente. Después de 30 minutos de irradiación, se puede llegar a observar la formación de nanopuntos auto-organizados hexagonalmente a corto alcance en ambas superficies, tal y como muestra la función de auto-correlación de las imágenes insertadas. Si observamos las imágenes de *AFM*, podemos anticipar que los patrones inducidos tanto en *a-Si* como en *c-Si* muestran similares características morfológicas, incluso la formación de un rugosado cinético a tiempos largos (~ 120 min) parece ocurrir de forma paralela en ambas superficies. A fin de seguir las evoluciones morfológicas de forma cuantitativa, en la fig. 4.11 se representan las funciones *PSD* (a), la rugosidad (b) y la longitud de onda del patrón (c) para superficies inicialmente amorfa y cristalina en función del tiempo. En la función *PSD*, se puede ver cómo la superficie inicialmente amorfa (*a-Si*) muestra una rugosidad ligeramente superior que para el caso del cristalino (*c-Si*) a distancias mayores que ~ 33 nm ($k < 0.03$ nm⁻¹). Para tiempos de bombardeo por debajo de 10 min (tiempo crítico para el comienzo de formación del patrón), la *PSD* carece de pico lo que explica la ausencia de un patrón en la superficie. Según aumentamos el tiempo de bombardeo, para $t > 10$ min ambas superficies revelan la presencia de un pico relacionado con la longitud característica del patrón, y donde el pico de la *PSD* se desplaza hacia valores más bajos de k (distancias más grandes), mostrando un proceso de *coarsening* de λ con el tiempo. Asimismo de las funciones *PSD* podemos corroborar la similitud, ya mencionada anteriormente, entre las características morfológicas de ambas superficies *a-Si* y *c-Si* para tiempos largos de irradiación (~ 120 min), donde la presencia de un rugosado cinético en la superficie se confirma por el aumento de pendiente negativa en la región $k < k_c$ ($\lambda = 1/k_c$). Este comportamiento indica la equivalencia entre las dinámicas de ambas superficies, las cuales se pueden seguir en más detalle en las gráficas 4.11 (b) y (c). La evolución temporal de la rugosidad w entre ambas superficies (*a-Si* y *c-Si*) se analiza cuantitativamente en la figura 4.11 (b). En dicha figura, se puede observar un proceso de suavizado para tiempos de irradiación $t < 10$ min en ambos tipos de superficies antes de iniciarse su rugosado. Aunque el comportamiento de suavizado parece observarse con mayor claridad en el caso del *c-Si*, disminuyendo la rugosidad desde los 0.22 ± 0.02 nm, que presenta la superficie sin irradiar, hasta $\sim 0.17 \pm 0.02$ nm a los 7 primeros minutos de bombardeo (imagen insertada de la fig. 4.12 (b) donde el eje X se muestra en escala lineal para una mejor observación del proceso de suavizado). Ambas superficies sugieren que el proceso de suavizado con el tiempo puede seguir una ley $w(t) \sim t^{-p}$ similar a la obtenida por *Frost et al.* [28].

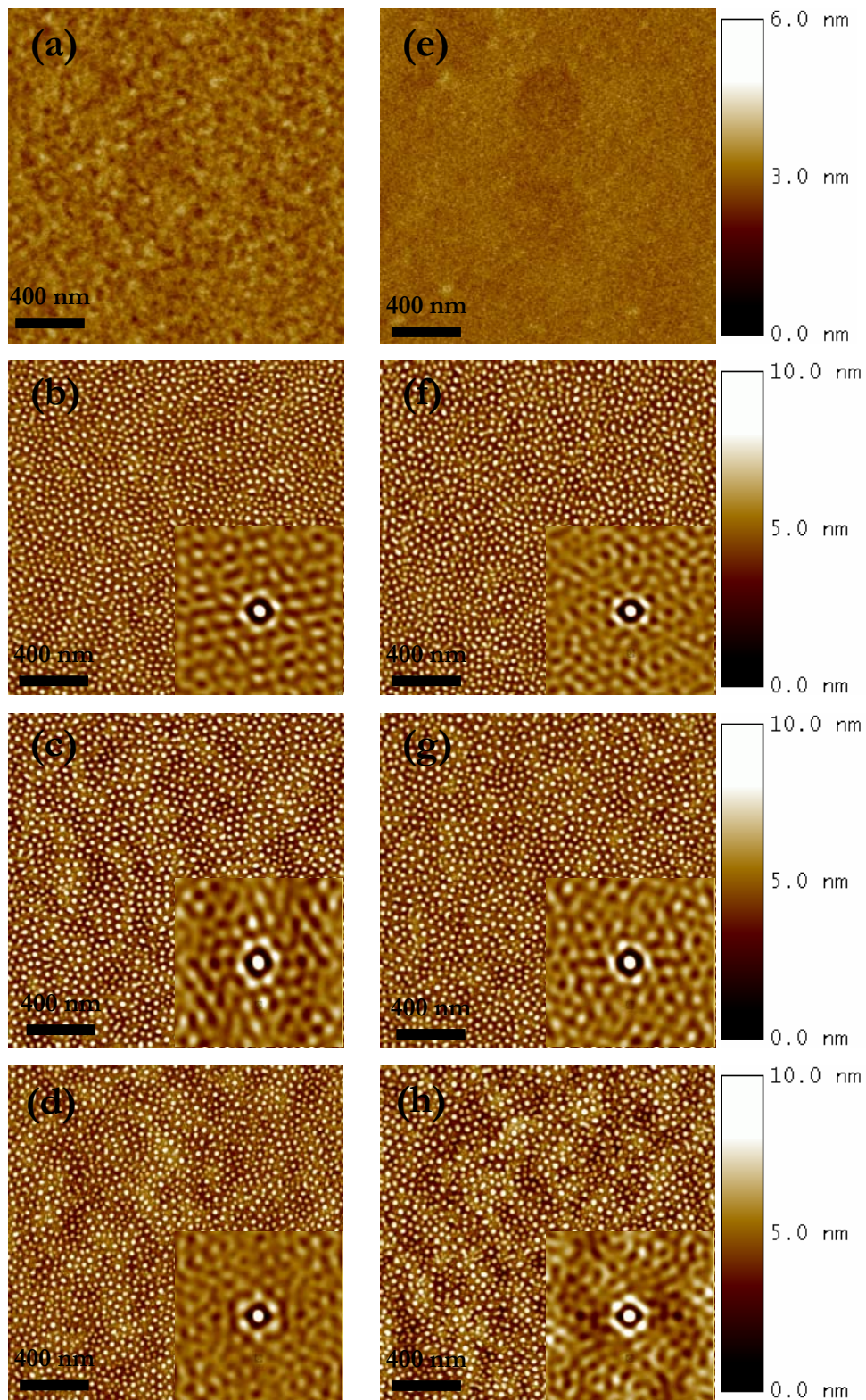


Figura 4.10: Imágenes de AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ muestran la evolución de superficies de *a*-Si (izquierda) y Si (001) (derecha) irradiadas con 1 keV de Ar^+ para 0 min (a,e), 30 min (b,f), 60 min (c,g) y 120 min (d,h). Las imágenes insertadas muestran las funciones de auto-correlación sobre áreas de $400 \times 400 \text{ nm}^2$.

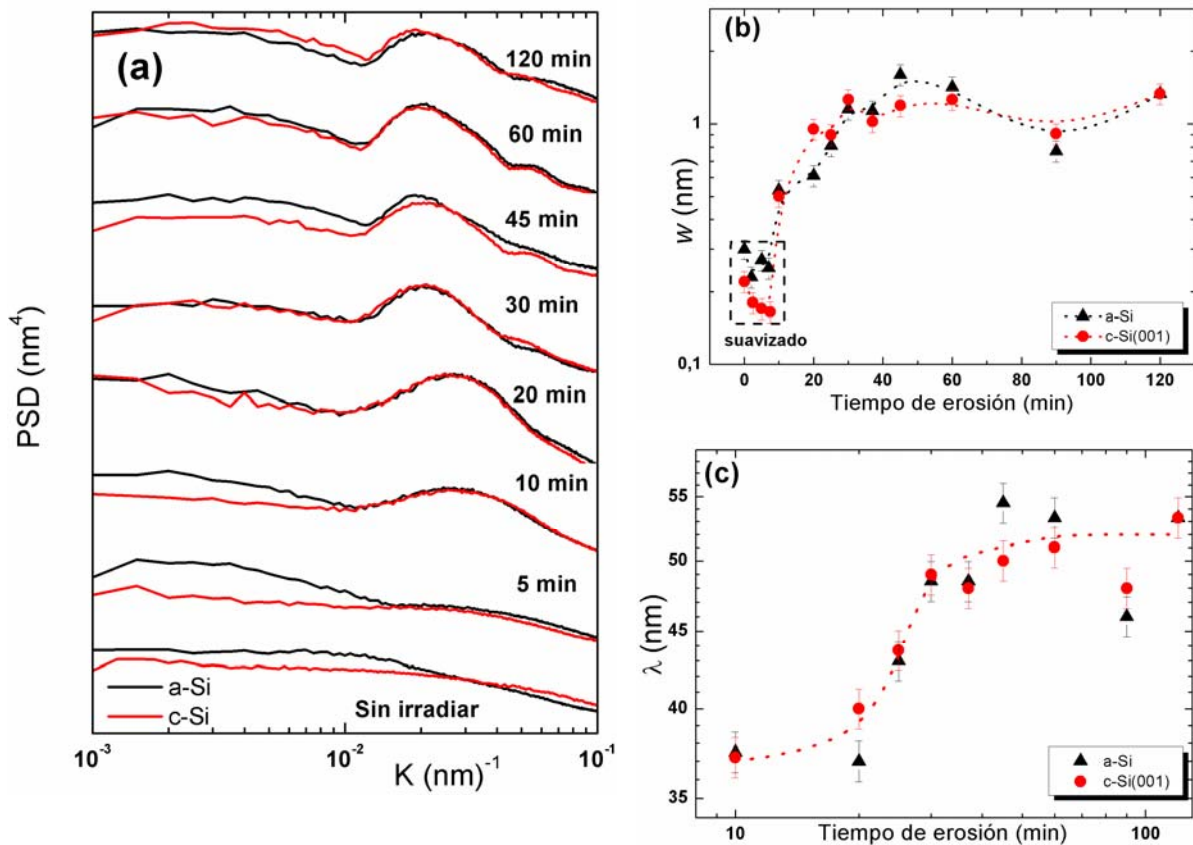


Figura 4.11: (a) Funciones PSD extraídas de las imágenes de AFM para superficies inicialmente *a-Si* (negro) y *c-Si* (rojo) irradiadas con iones de Ar^+ a 1 keV para diferentes tiempos a un flujo de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. (b) Evolución temporal de la rugosidad w y (c) la longitud de onda extraída del pico de la PSD. La rugosidad se encuentra en escala semilogarítmica para visualizar mejor el efecto del suavizado.

Después de 10 min de irradiación, la rugosidad aumenta hasta alcanzar la saturación para $t \sim 45 \text{ min}$. El comportamiento de λ con el tiempo se puede seguir en la fig. 4.11 (c), primeramente entre los 10 y 45 min de bombardeo el patrón de *nanopuntos* muestra un aumento de λ con el tiempo hasta que alcanza la saturación para $t > 45 \text{ min}$. Ambas superficies (*a-Si* y *c-Si*) presentan un exponente de *coarsening* similar ($\lambda \sim t^\gamma$), siendo 0.21 ± 0.05 y 0.25 ± 0.06 para *c-Si* y *a-Si*, respectivamente.

El máximo observado tanto en w como en λ , para ambas superficies, ocurre a los 45 min de irradiación iónica. Este comportamiento está relacionado con el tiempo crítico entre el régimen lineal (comportamiento exponencial) y el no-lineal (saturación) [20, 27]. La similitud en la formación de los patrones así como en sus dinámicas para *a-Si* y *c-Si* apoyan la importancia del papel que juega la presencia de una capa amorfa para la formación de patrones en superficies semiconductoras. Sin embargo, la nula influencia del material amorfo inicial en la dinámica de formación

de patrones se puede explicar por el hecho de que el Si cristalino se amorfiza totalmente desde valores muy bajos en la dosis iónica ($\sim 10^{14}$ iones/cm²) con un tiempo de unos pocos segundos [29], por lo que durante todo el proceso es como si se comportara como un a-Si pero con una capa amorfa más delgada (~ 5 nm) que el a-Si crecido mediante pulverización catódica (~ 1 μ m).

4.3.1.2 Dinámica temporal a flujo alto

Para completar la comparativa de las dinámicas de formación de patrones de *nanopuntos* en superficies inicialmente amorfas (a-Si) y cristalinas (c-Si) y evaluar si el proceso de difusión es activado térmicamente o inducido por la irradiación iónica, estudiaremos tanto la evolución temporal de w y λ en ambas superficies para un flujo de $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (figuras 4.12 (a) y (b)) como la dinámica del a-Si para ambos flujos (fig. 4.12 (c) y (d)).

De esta forma, la figura 4.12 corrobora la independencia del tipo de superficie inicial en la dinámica de formación de patrones de *nanopuntos*, ya que tanto la rugosidad como la longitud de onda del patrón muestran valores similares para ambas superficies, a alto flujo. Simplemente, al irradiar con un flujo iónico superior al utilizado en la figura 4.11, la saturación para ambas variables (w y λ) ocurre a tiempos más cortos de bombardeo ~ 15 min para el caso de flujo alto (ver figuras 4.12 (c) y (d)); hecho ya observado en la sección anterior cuando estudiamos el efecto del flujo para 4 valores distintos. En el caso de flujo alto ($300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), la longitud de onda del patrón, para ambas superficies, muestra que el proceso de *coarsening* finaliza cuando satura a $t > 15$ min, obteniendo un exponente de *coarsening* $\gamma \sim 0.25 \pm 0.05$ similar al obtenido a flujo bajo.

Recordemos que en el caso de flujo bajo, la saturación se alcanzaba para tiempos de irradiación $t > 45$ min, ya que la dinámica es 3 veces más lenta que en el caso de flujo alto. Este resultado demuestra que, ya que las condiciones del proceso de IBS en ambas superficies (c-Si y a-Si) es la misma que la utilizada en la sección anterior, la dinámica de los patrones es independiente de Φ obteniéndose valores de saturación de w y λ similares para ambos flujos. Este hecho sugiere que el mecanismo de relajación es de origen erosivo, y por tanto la dinámica de los patrones sólo depende de la dosis total de iones. La rugosidad se ha representado en escala semilogarítmica a fin de considerar el valor inicial a tiempo cero. Nótese

que para la dinámica de flujo alto, no se distingue un proceso de suavizado previo a la formación de patrones (fig. 4.12 (a)).

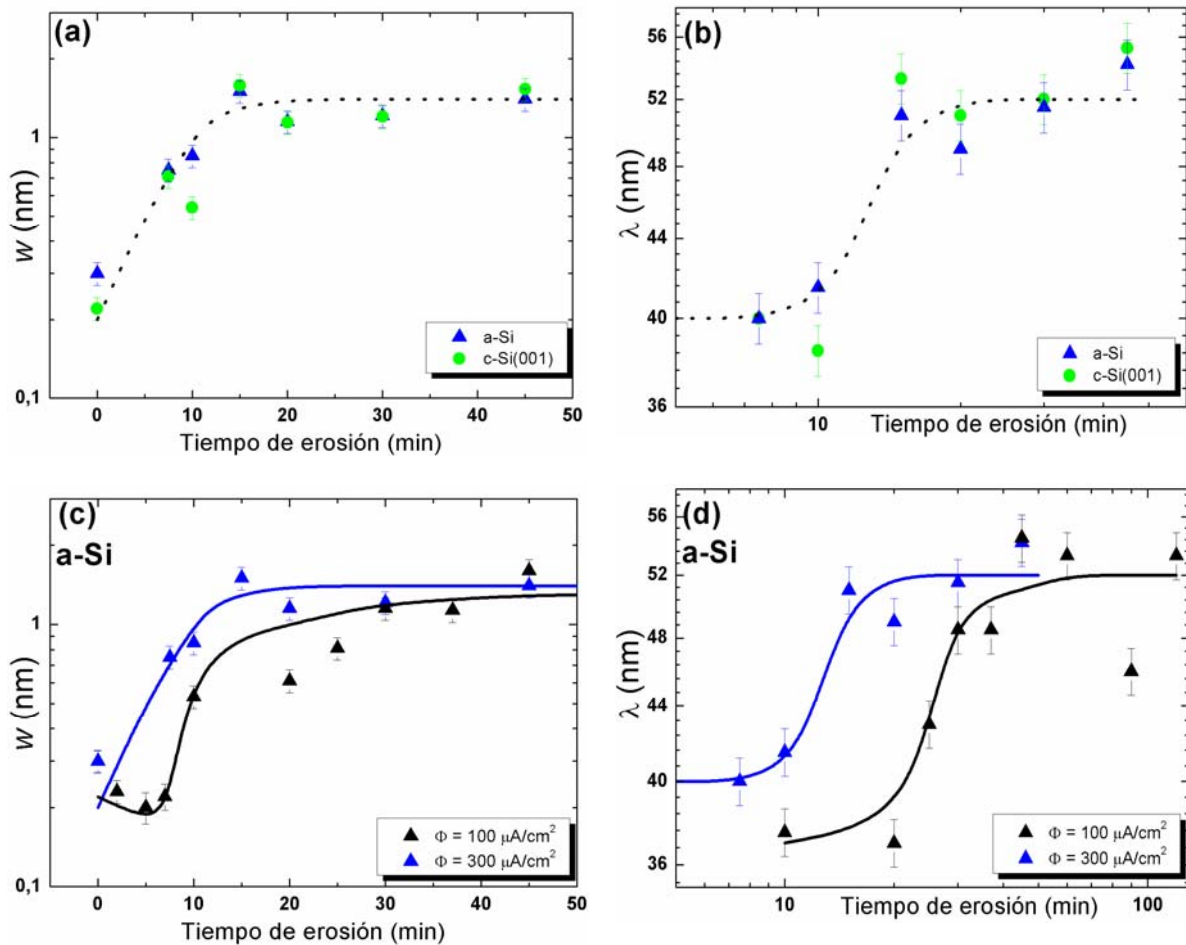


Figura 4.12: Evolución temporal de la rugosidad (a) y longitud de onda del patrón (b) para superficies inicialmente amorfas (a-Si, azul) y cristalinas (c-Si, verde) para un flujo iónico de $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Asimismo, Evolución temporal de la rugosidad (c) y longitud de onda del patrón (d) del a-Si para los dos flujos iónicos (100 y $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Las líneas punteadas y continuas se muestran como guía. La rugosidad se ha representado en escala semilogarítmica para incluir el valor inicial a tiempo 0 min.

4.3.1.3 Dinámica temporal del grado de orden para a-Si y c-Si a los dos flujos

En cuanto al orden se refiere, se evaluará si el tipo de superficie inicial (a-Si y c-Si) influye en el grado de orden final de los patrones de *nanopuntos*. De esta forma, observando previamente las funciones de auto-correlación en las imágenes de AFM insertadas de la fig. 4.10, se puede ver cómo los patrones de *nanopuntos* se ordenan hexagonalmente acorto alcance con independencia del tipo de superficie inicial. Asimismo, para analizar el grado de orden de cada patrón evaluamos el FWHM del pico de la PSD. Conviene recordar que a pesar de que el AFM no es la técnica más

indicada para evaluar el grado de orden debido a su carácter local, sí nos sirve para obtener una tendencia cualitativa en el orden. De esta forma, en la fig. 4.13 se puede seguir la longitud de correlación en función de la dosis para cada tipo de superficie inicial así como para los distintos flujos iónicos empleados. En la fig. 4.13 se ve cómo el grado de orden aumenta con la dosis, tal y como se demostraba en [7], hasta llegar a la saturación para dosis $> 1 \times 10^{18}$ iones/cm². Sin embargo, el valor asintótico de orden final a tiempos largos es independiente del sustrato inicial, es decir si es a-Si ó c-Si, así como del flujo Φ utilizado.

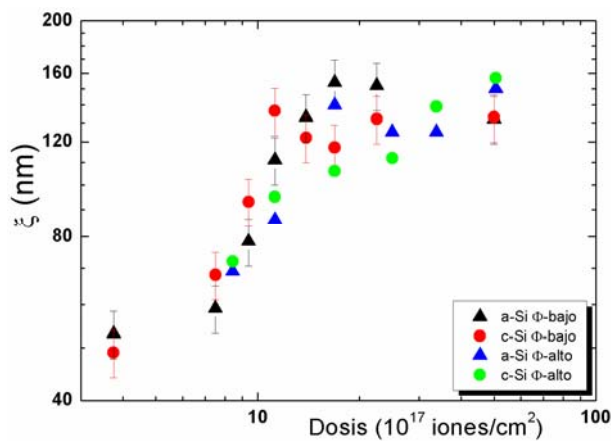


Figura 4.13: Evolución de la longitud de correlación ξ en función de la dosis total de iones para superficies iniciales de a-Si y c-Si a dos flujos Φ distintos: bajo ($100 \mu A/cm^2$) y alto ($300 \mu A/cm^2$).

4.3.2 Dinámica de formación de patrones de *nanopuntos* en superficies a-Si con diferente rugosidad inicial

En la mayoría de los estudios de nanoestructuración por IBS se ha partido de superficies planas atómicamente, es decir de sustratos comerciales donde la rugosidad inicial es relativamente baja ($w \sim 0.2 \text{ nm}$). Por otro lado, es conocido que para la formación de patrones por IBS es necesario provocar una inestabilidad a la superficie inducida generalmente por un aumento de la rugosidad superficial. Otras veces el efecto reportado es el contrario, es decir se produce un suavizado en la superficie por la acción del haz de iones. De esta forma, la rugosidad inicial puede jugar un papel importante en ambos procesos, tanto de suavizado como de generación de la rugosidad, por lo que resulta necesario realizar un estudio para explorar dicha condición.

Tal y como se ha visto a lo largo de esta memoria, la morfología superficial inducida por la irradiación iónica depende del efecto de las perturbaciones presentes en los estados más iniciales del bombardeo. Los posibles orígenes de estas perturbaciones pueden ser:

- (i) la naturaleza estocástica de la erosión e inhomogeneidad del haz de iones incidente,
- (ii) efectos de erosión preferencial [30-32],
- (iii) la presencia de impurezas en la superficie [14, 32], y
- (iv) la rugosidad inicial del blanco [11].

Como ya se sabe, el impacto de un ión con la superficie crea, en este punto, defectos que pueden ser tanto desplazamientos de átomos en el volumen como de adátomos en la superficie. De esta forma, la naturaleza estocástica del haz de iones incidente provoca una distribución aleatoria de estos defectos dando lugar a un aumento de la rugosidad en los estados iniciales del proceso (antes de la formación de las nanoestructuras). La erosión preferencial así como la presencia de impurezas, ocasionan ritmos de erosión diferentes para cada elemento, lo que provoca una inestabilidad en el sistema y por tanto un aumento de la rugosidad inicial [32]. De esta forma, la rugosidad superficial, que parece ser el origen de las perturbaciones iniciales, es necesaria para inducir la dependencia de los ritmos de erosión con la curvatura local y crear así la inestabilidad morfológica del proceso de nanoestructuración. Por tanto, si partimos de una superficie inicialmente rugosa, se espera que de alguna forma influya en la posterior formación de patrones.

En paralelo con nuestro trabajo, se han realizado estudios para entender el efecto de partir de una superficie inicialmente rugosa en la posterior evolución de los patrones, estudiándose tanto para la formación de patrones de nanoestrías bajo incidencia oblicua en superficies metálicas policristalinas [12] como en superficies de Si inicialmente rugosas [11]. Bajo un cierto ángulo de incidencia, las prominentes estructuras generadas en la superficie pueden inducir efectos de sombreado y modular por tanto el impacto de los iones en la superficie. Además, la utilización de sustratos metálicos policristalinos [12] introduce un gran número de fronteras de grano, que pueden influir en los caminos de difusión superficial. En ambos casos, se encontró que superficies que inicialmente presentan modulaciones tanto en la escala vertical (rugosidad) como en la lateral (granos cristalinos) requieren una dosis más baja para la formación de patrones. Este resultado, relacionado con la velocidad de la dinámica, tiene importantes implicaciones en el marco teórico, tal y como se estudió en la sección anterior, así como interesantes aplicaciones tecnológicas, ya que a partir de sustratos rugosos se podría reducir el tiempo de procesado y de los costes de producción. Pero también se sabe que la rugosidad de las superficies como de las intercaras influye fuertemente en las propiedades

eléctricas, ópticas y magnéticas de las láminas delgadas y las superficies. Por tanto, controlar la rugosidad resulta de vital importancia en una gran variedad de aplicaciones tecnológicas. Por tanto, en esta sección también se estudiará el efecto de la rugosidad inicial del sustrato en la dinámica de formación de nanopuntos en superficies de Si. Esta rugosidad inicial puede ser incorporada usando blancos previamente diseñados o cambiando las condiciones de crecimiento del silicio amorfo en el sistema de *magnetron sputtering* (para más información consulten el capítulo 2).

Con el fin de evaluar la influencia de la topografía superficial inicial en la formación de patrones y su evolución, se prepararon blancos de a-Si con diferentes valores de rugosidad inicial. Para ello, láminas de a-Si fueron crecidas a dos ritmos diferentes. Las capas fueron depositadas sobre sustratos de Si comerciales (001) con ritmos de crecimiento de ~ 1.5 nm/min y 6 nm/min, figuras 4.14 (a) y (c) respectivamente, en condiciones de alto vacío. En la figura 4.14 se muestran dos superficies distintas, una plana (a) y otra rugosa (c) antes de la irradiación con iones y la topografía final para cada superficie después del proceso de IBS durante 45 min (figura 4.14 (b) y (d) respectivamente). La rugosidad inicial para el caso del ritmo de crecimiento más lento corresponde a ~ 0.3 nm, mientras que para el crecimiento más rápido se obtuvo una rugosidad de ~ 1.4 nm. La imagen de AFM para el a-Si rugoso (fig. 4.14 (c)) muestra una superficie con estructura granular. Las imágenes de AFM muestran cómo la formación de patrones de *nanopuntos*, después de la erosión iónica, ocurre para ambos tipos de topografías (a-Si plano y a-Si rugoso), con independencia de la rugosidad de la superficie inicial.

En la fig. 4.15 se muestran los perfiles superficiales de las figuras 4.14 (a) y (c), a fin de comparar las características de la morfología inicial para las dos superficies de a-Si sin irradiar, y así evaluar el tamaño de la estructura granular correspondiente a la superficie más rugosa. Sólo el perfil superficial con la estructura granular de la fig. 4.14 (c), muestra una longitud característica de la imagen con un tamaño típico de ~ 50 nm. En la figura 4.16 (a) se representan las curvas PSD para ambos tipos de superficies antes de la irradiación con iones, es decir, para superficies inicialmente planas ($w \sim 0.3$ nm) y rugosas ($w \sim 1.4$ nm), correspondientes a las imágenes de AFM 4.14 (a) y (c), respectivamente. Asimismo, en la fig. 4.16 (b) se muestran las PSDs de ambas superficies después de 45 min de irradiación con iones de Ar⁺ a 1 keV y un flujo $\Phi = 100$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. La comparación cuantitativa de la evolución temporal

de la rugosidad y la longitud de onda de los patrones de *nanopuntos* para ambas superficies iniciales se muestran en las figuras 4.16 (c) y (d) respectivamente.

c-Si Inicial (antes de IBS)

a-Si después 45 min IBS

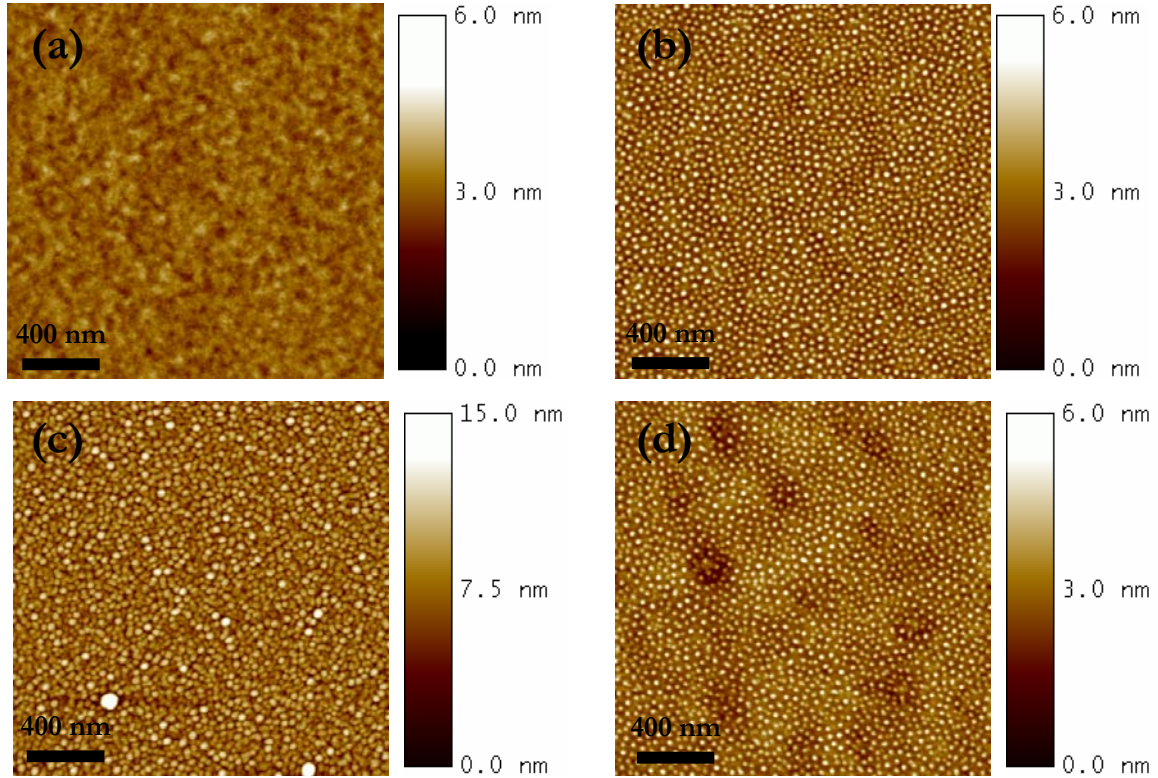


Figura 4.14: Imágenes de AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ muestran la evolución de superficies de *a-Si* antes del proceso de IBS (izquierda) y después de 45 min de IBS (derecha) con 1 keV de Ar^+ . (a,b) *a-Si* con rugosidad inicial de $w \sim 0.3 \text{ nm}$ y (c,d) $w \sim 1.4 \text{ nm}$.

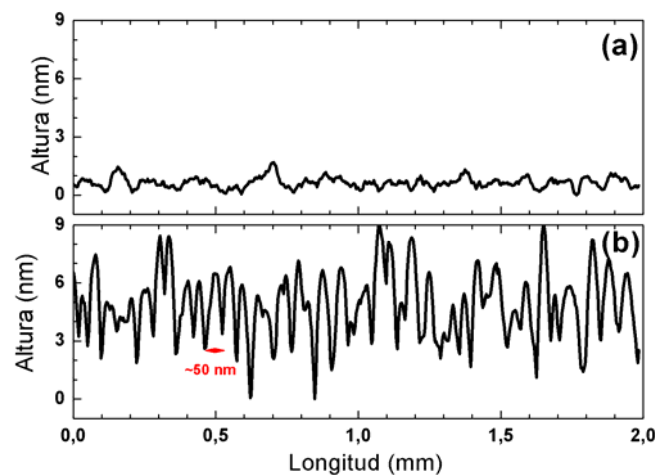


Figura 4.15: Perfiles superficiales correspondientes a las imágenes de AFM del *a-Si* sin irradiar de la fig. 4.14. (a) Corresponde a la imagen 4.14-(a) y (b) corresponde a la imagen 4.14-(c), es decir con baja ($\sim 0.3 \text{ nm}$) y alta rugosidad inicial ($\sim 1.4 \text{ nm}$) respectivamente.

Se puede analizar el tamaño de la estructura granular para la dinámica de crecimiento más rápida (mayor rugosidad) a partir de la longitud de correlación de la función PSD. También se puede definir una longitud de correlación, aunque no esté asociada a una estructura granular como en el caso del a-Si más rugoso, para el a-Si con rugosidad más baja (fig. 4.14 (a)). Estos valores se obtienen de las frecuencias de transición (k_{sat}). Recuérdese que la función PSD varía con la frecuencia espacial k según una ley del tipo $PSD \propto k^{-(2\alpha+2)}$ para $k \gg k_{sat}$ y $PSD = \text{cte.}$ para $k \ll k_{sat}$, en donde k_{sat} es la frecuencia de correlación de la superficie, por debajo de la cual su morfología está descorrelacionada espacialmente. Los valores de k_{sat} , en cada caso, corresponden a $\sim 0.01 \text{ nm}^{-1}$ (curva negra fig. 4.16 (a)) y 0.022 nm^{-1} (curva roja fig. 4.16 (a)) con el a-Si plano y rugoso, respectivamente. Es decir, longitudes de correlación de ~ 100 y 45 nm similares a las obtenidas a partir de los perfiles de la fig. 4.15. Además, al observar con detalle las funciones PSD después de 45 min de irradiación de las superficies de a-Si plano (curva negra, fig. 4.16 (b)) y a-Si rugoso (curva roja, fig. 4.16 (b)) en la región $k \ll k_{sat}$, se puede ver cómo el rugosamiento cinético se extiende a k más bajos para el caso del silicio amorfo más rugoso. Sin embargo, las pendientes negativas para ambas superficies son similares.

Las figuras 4.16 (c) y (d) comparan la evolución temporal de la rugosidad y la longitud de onda, respectivamente, de los patrones generados tanto en superficies planas como rugosas de a-Si. En los instantes iniciales de bombardeo se observa, sólo para el caso del a-Si más rugoso, un proceso de suavizado abrupto (fig. 4.16 (c)). Curiosamente, la superficie de a-Si más rugoso no evoluciona hacia la formación de patrones de *nanopuntos* (tal y como se observa por el aumento posterior en la rugosidad) hasta que primeramente la superficie alcance valores de rugosidad comparables con los del c-Si ó a-Si plano ($w \sim 0.1 \text{ nm}$). Posteriormente, al igual que ocurre para el a-Si menos rugoso, existe un “*tiempo de incubación*” antes de iniciarse el rugosado de las superficies con la consecuente formación de patrones de *nanopuntos* a tiempos más largos.

Este comportamiento indica que el aumento de la longitud de onda del patrón, responsable de la formación de patrones, sólo tiene lugar una vez que la superficie inicial se ha suavizado. Después de este proceso de suavizado, los comportamientos tanto de la rugosidad como de la longitud de onda son similares en ambas superficies, como se puede seguir en las fig. 4.16 (c) y (d), es decir aumenta la rugosidad superficial indicando que un patrón de *nanopuntos* comienza a

desarrollarse en la superficie seguido de un proceso de *coarsening* del patrón. Dicho comportamiento es similar al reportado por *Keller et al.* [13] para superficies de GaSb, donde observan una transición morfológica con un suavizado inicial seguido de la correspondiente formación de patrones de *nanopuntos*. El mismo proceso de suavizado se ha observado igualmente en otras superficies como es el caso LiF [28], a pesar de que en estos casos no se ha mostrado la posterior formación de patrones.

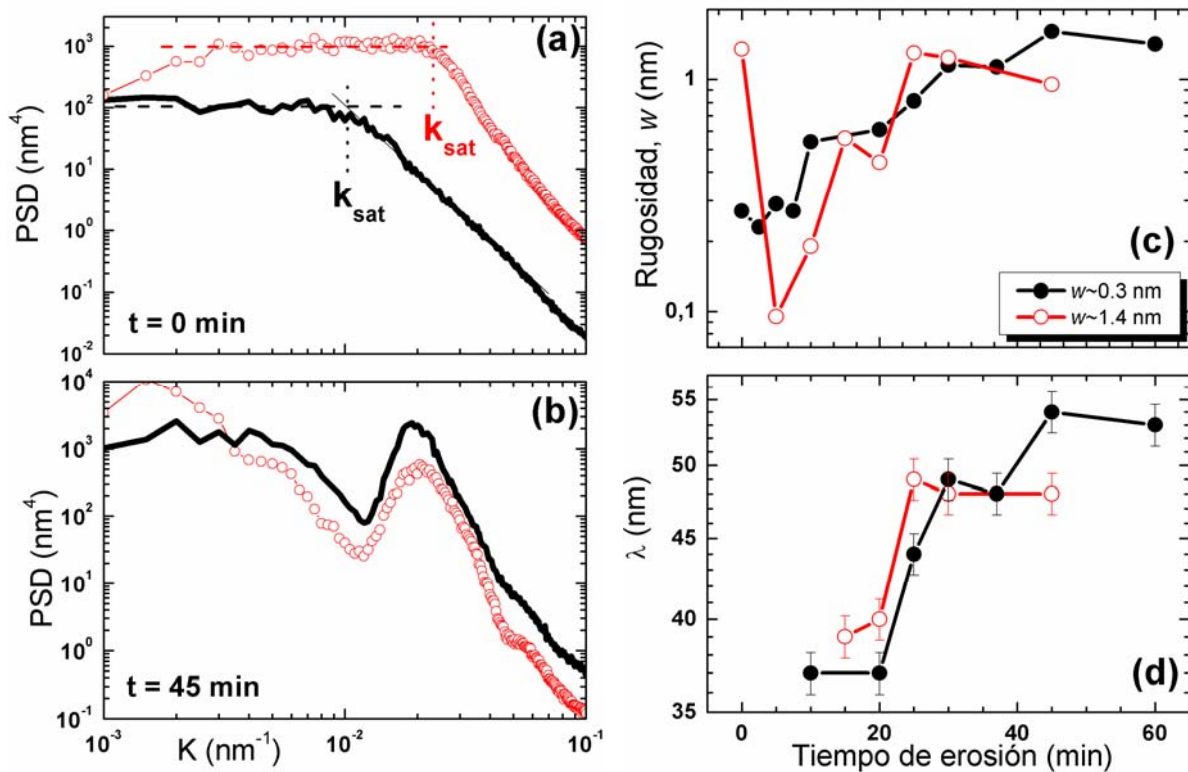


Figura 4.16: Curvas PSD antes de la irradiación (a) y después de 45 min de bombardeo (b) con iones de Ar a 1 keV sobre dos superficies de a-Si con diferente rugosidad inicial. Evolución temporal de la rugosidad, w (c) y la longitud de onda (d) de los patrones en ambas superficies.

Por otro lado, a pesar de la tendencia similar mostrada en la fig. 4.16, se encuentra una interesante diferencia: la saturación para la superficie inicialmente con más rugosidad ocurre para tiempos de irradiación más cortos a pesar del tiempo inicial necesario para el suavizado de la morfología granular (fig. 4.16 (d)). Este resultado coincide con observaciones previas por *Karmarkar et al.* [11] sobre superficies de Si, en la que un aumento de la rugosidad superficial provoca un aumento de la perturbación inicial, dando lugar a la formación de nanoestructuras de estrías a dosis más bajas que las necesarias para superficies inicialmente planas.

Este efecto se ve amplificado en la ref. [11], ya que las superficies rugosas muestran una rugosidad inicial hasta ~ 300 veces mayor que para la superficie inicialmente plana, si lo comparamos con los valores de rugosidad de esta sección donde el a-Si rugoso es hasta $\sim 5w_{plana}$ la rugosidad del sustrato plano.

Otro resultado interesante, que se extrae del análisis cuantitativo de las imágenes de AFM es, que la longitud característica del patrón (~ 47 nm) después de la estabilización a tiempos largos de irradiación es comparable con la distancia inter-granular (tamaño lateral de la estructura, $\sim 45-50$ nm) para superficies inicialmente rugosas. Mientras que para superficies inicialmente planas la longitud de onda que presenta la superficie una vez que el patrón se encuentra estabilizado es superior (~ 53 nm). Este hecho parece indicar, que a pesar del proceso de suavizado la pre-existencia de un tamaño característico lateral con distancias típicas comparables a la longitud de onda del patrón formado puede ayudar a alcanzar el régimen de estabilización a dosis más bajas. Aunque esta afirmación requiere de una mayor investigación, un efecto similar fue observado en superficies metálicas policristalinas por *Toma et al.* [12], donde la longitud de onda alcanzada por las nanoestrías es comparable al tamaño de grano de la morfología inicial obtenido del crecimiento de láminas policristalinas metálicas. De esta forma, este efecto introduce nuevos aspectos en la nanoestructuración por IBS de los patrones generados sobre blancos inicialmente pre-nanoestructurados.

Sin embargo, para saber si las diferencias mencionadas anteriormente son causadas únicamente por diferencias en la rugosidad inicial de las superficies o si, por el contrario, se deben a diferencias en los ritmos de erosión para cada a-Si a causa de cambios estructurales del a-Si crecido, dichos efectos se estudian a continuación realizando una comparación entre ambas superficies.

En la fig. 4.17 se muestran los ritmos de erosión para cada superficie de a-Si con diferente rugosidad inicial. Asimismo, la imagen insertada hace referencia a los ritmos de erosión del c-Si realizados a la vez con cada a-Si (mismo código de colores que el mostrado para el a-Si). Recordar que, con objeto de comparar directamente las dinámicas de formación de los patrones y evitar posibles cambios en el flujo iónico, se colocaron sustratos de c-Si junto con los de a-Si en el mismo portamuestras.

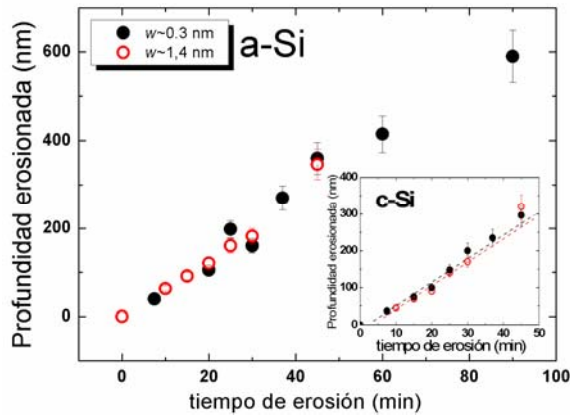


Figura 4.17: Velocidad de erosión del a-Si para superficies con diferente rugosidad inicial, representando la altura de material erosionado en función del tiempo de erosión. La imagen insertada hace referencia a la velocidad de erosión en superficies de c-Si realizadas junto con cada a-Si de diferente rugosidad.

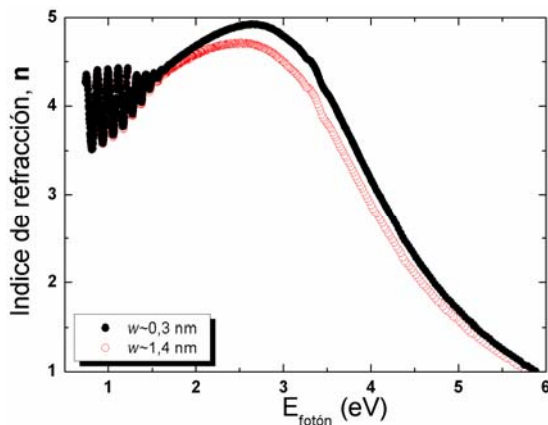


Figura 4.18: Índice de refracción real (n) de a-Si para dos superficies con distinta rugosidad crecidas en diferentes condiciones que presentan distinto índice de refracción.

De esta forma, la imagen insertada sirve para comprobar y confirmar que los flujos iónicos utilizados en cada experimento fueron los mismos. Segundo, al comparar las dinámicas de erosión para el a-Si con diferente rugosidad inicial vemos que el resultado es el mismo, es decir no existen diferencias apreciables entre ambos, lo que descarta que las diferencias se deban a cambios en los ritmos de erosión (por ejemplo, asociada a la diferente porosidad de las muestras). Con el fin de eliminar posibles contribuciones del espesor de a-Si depositado, se trató de fijar el espesor a $\sim 1 \mu\text{m}$ en ambos tipos de a-Si. Para comprobar que no había diferencias ni en el espesor de a-Si crecido ni en sus propiedades estructurales de volumen (grado de porosidad, etc.) se analizaron posteriormente, ambas muestras de a-Si, mediante SE. Para ello, en la figura 4.18 se representa la parte real del índice de refracción (n) para cada superficie con diferente rugosidad inicial en función de la energía del haz de luz incidente.

Para interpretar las medidas ópticas realizadas en cada sistema de lámina delgada de a-Si depositada se ha utilizado una simple parametrización en función de la energía de los fotones incidente [33]. Incluso siendo conocidas las funciones ópticas del material en volumen, pueden darse diferencias considerables entre la

lámina delgada depositada y el propio material en volumen, por lo que resulta importante una caracterización de los parámetros utilizados en el modelo para interpretar los resultados experimentales. La parametrización utilizada para interpretar la función dieléctrica medida de las láminas de *a*-Si está basada en el modelo de oscilador de Tauc-Lorentz [33]. El modelo de SE utilizado para ajustar los parámetros experimentales de rugosidad, espesor de silicio amorfo y parametrización de las constantes de *a*-Si se detalla en el capítulo 2.

Para la capa 1, la rugosidad se ajusta mediante una aproximación de medio efectivo (*EMA*), considerando una mezcla del 50% aire y 50% *a*-Si. En la capa 2, para ajustar las propiedades de *a*-Si, se ha utilizado el modelo de *Tauc-Lorentz* explicado anteriormente. Por último, la capa 3 hace referencia al sustrato de *c*-Si (001) sobre el que se ha crecido la capa de *a*-Si. La tabla 4.5 muestra los valores de los parámetros de la simulación. Si nos fijamos en estos valores, vemos el buen acuerdo cualitativo existente para la medida de la rugosidad entre los datos de *SE* con los de *AFM*. Nótese que la técnica de *AFM* es local en comparación con la técnica de *SE* donde la rugosidad, para esta última, está promediada sobre una región mayor ($\sim\text{mm}^2$); por lo que no se puede esperar un acuerdo cuantitativo entre los datos [34]. Por otro lado, las constantes del modelo de oscilador de *Tauc-Lorentz* presentan valores similares para ambos tipos de *a*-Si. Es decir, la única diferencia existente entre ambos tipos de *a*-Si depositados a diferente ritmo de crecimiento está en la rugosidad superficial de ambos. Este resultado se puede confirmar a través de la fig. 4.18, donde las únicas diferencias apreciables en el índice de refracción n entre ambas capas de *a*-Si tiene lugar para valores de energía de la luz $E_{\text{foton}} > 2 \text{ eV}$ donde la profundidad de penetración es inferior a $\sim 30 \text{ nm}$. Por lo que, los únicos cambios apreciables se dan a las profundidades más cercanas a la superficie.

Tabla 4.5: Parámetros simulados del modelo de capas propuesto en la tabla 4.5 para ajustar la función dieléctrica medida experimentalmente y mostrada en la fig. 4.18 como el índice de refracción (n). Las constantes A , C , E_0 y E_g son los parámetros del modelo de oscilador *Tauc-Lorentz* utilizado para parametrizar el *a*-Si.

Parámetros	<i>a</i> -Si ($w \sim 0.3 \text{ nm}$)	<i>a</i> -Si ($w \sim 1.4 \text{ nm}$)
d (rugosidad) [nm]	0 ± 0.05	0.95 ± 0.05
d (a-Si) [nm]	1021 ± 2	1020 ± 2
E_g [eV]	0.77 ± 0.02	0.74 ± 0.02

4.3.2.1 Descripción cualitativa de la evolución temporal de superficies rugosas mediante el modelo hidrodinámico

Las únicas diferencias en la evolución de los patrones generados en a-Si se encuentran en la rugosidad superficial y no en la microestructura. Por otro lado, resulta de especial interés poder entender desde un punto de vista teórico el efecto de la rugosidad inicial en el proceso de formación de los nanopatrones. Para ello, a partir de la descripción del modelo hidrodinámico a dos campos mostrado en el Anexo B y utilizado en la sección anterior para estudiar el efecto del flujo en sustratos de c-Si, se realizará una comparación cualitativa con el experimento utilizando como instante inicial imágenes experimentales de AFM que muestran diferente rugosidad inicial.

Para la integración de la ecuación continua 4.1 en el caso de superficies iniciales con diferente rugosidad, se han utilizado como condición inicial dos imágenes de AFM de superficies experimentales con diferente rugosidad inicial (fig. 4.19 (a) y (c)) que introduciremos a modo de instante inicial ($t = 0$) del proceso. Los coeficientes que se utilizaron fueron los mismos que en la sección anterior para el caso de flujo bajo ($\Phi = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) ya que los experimentos se realizaron en las mismas condiciones experimentales, es decir $\nu = -10.06$, $B = -156.1$, $l_1 = 3.02$ y $l_2 = -235.75$. La evolución experimental de cada superficie después de 45 min de irradiación corresponde a las figuras 4.19 (b) y (d) con $w \sim 0.3 \text{ nm}$ y 1.4 nm , respectivamente.

En la figura 4.20 (a) se muestra la evolución temporal de la rugosidad superficial después de la integración de la ecuación continua a diferentes tiempos de simulación. Si observamos la evolución de la rugosidad para el caso de una superficie con una rugosidad inicial baja ($w \sim 0.3 \text{ nm}$, círculos negros), se puede ver que en los tiempos iniciales se produce una bajada en la rugosidad (ver el zoom en la imagen insertada) debido al término difusivo de la ecuación. Además, si comparamos cuantitativamente los resultados de la simulación para el caso de la rugosidad inicial más baja ($w \sim 0.3 \text{ nm}$, círculos negros fig. 4.20 (a)) con los resultados experimentales de la figura 4.16 (c) (puntos negros) se puede comprobar el buen acuerdo cuantitativo, en este caso, entre experimento y teoría, ya que la saturación de la rugosidad se alcanza en ambos casos para $30 < t < 45 \text{ min}$ y con valores de $w_{\text{sat}} \sim 1.3 \text{ nm}$.

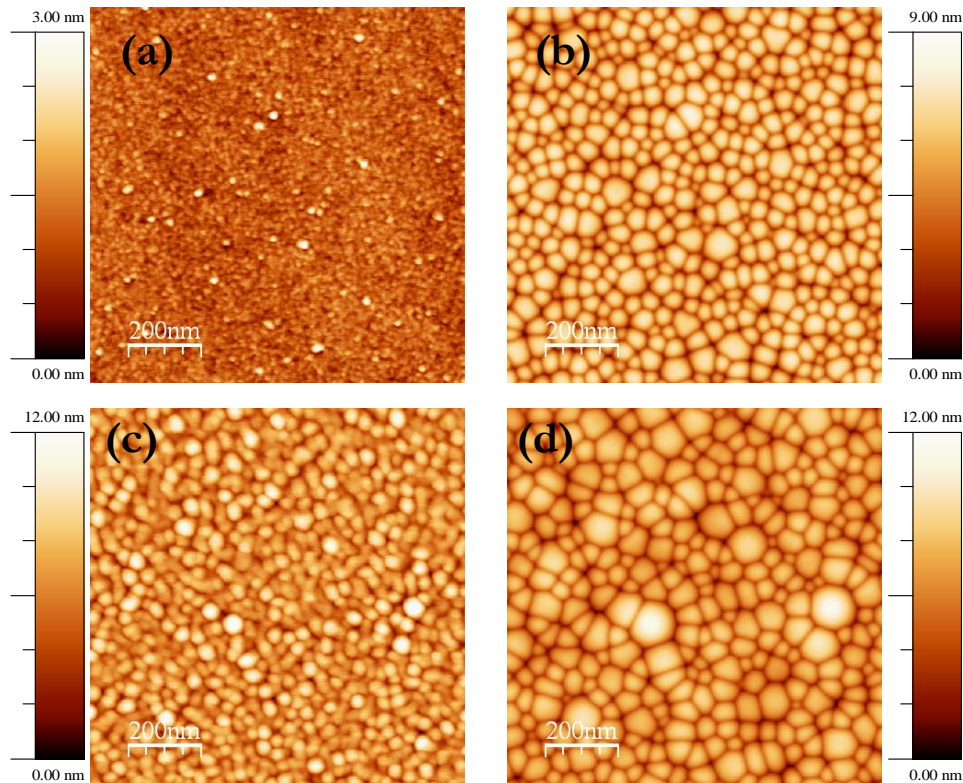


Figura 4.19: Imágenes de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, de dos superficies con diferente rugosidad inicial (a) $w \sim 0.3 \text{ nm}$ y (c) $w \sim 1.4 \text{ nm}$ y después de la integración numérica de la ecuación 4.1 con coeficientes $\nu = 10.06$, $B = 156.1$, $\gamma = 3$ y $\beta = 235.75$ donde (b) y (d) corresponden a $\sim 45 \text{ min}$ de tiempo de simulación para $w \sim 0.3 \text{ nm}$ y $w \sim 1.4 \text{ nm}$ respectivamente.

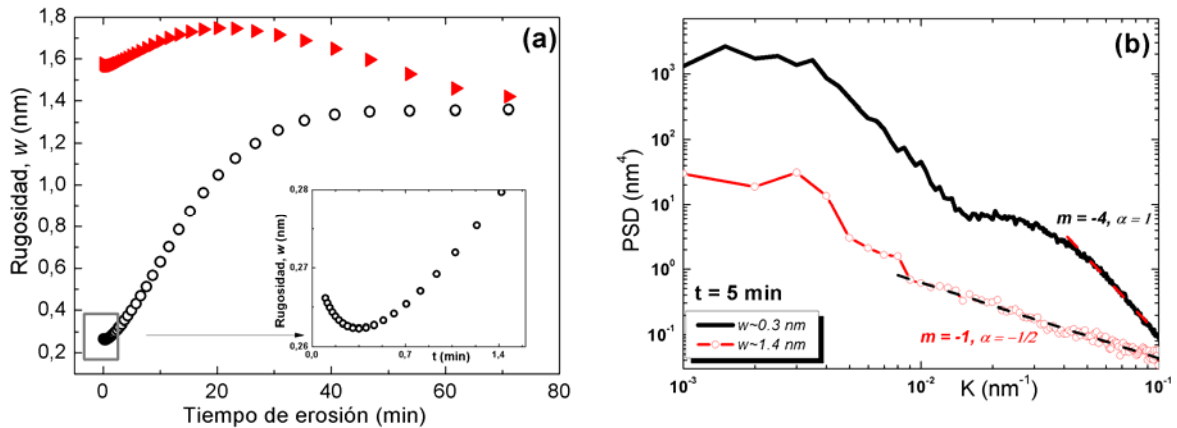


Figura 4.20: (a) Evolución temporal de la rugosidad obtenida de la integración numérica de la ecuación (4.1) a partir de dos superficies con diferente rugosidad inicial. Los triángulos rojos corresponden a $w \sim 1.4 \text{ nm}$ y los círculos negros a $w \sim 0.3 \text{ nm}$. La imagen insertada es un zoom de la zona señalada con un recuadro, para visualizar mejor el suavizado inicial que tiene lugar. (b) PSD de las imágenes experimentales obtenidas después de 5 min de irradiación para comparar el suavizado del a-Si partiendo de una superficie inicial plana (curva negra) y otra rugosa (curva roja).

El efecto neto del término de relajación (B) es reducir la rugosidad del sistema en los instantes iniciales del proceso. A tiempos intermedios de simulación, la superficie desarrolla un patrón con el consiguiente aumento de su rugosidad. La longitud de onda del patrón vendrá determinada por la razón entre los coeficientes de difusión B y erosión v . De esta forma, el mismo mecanismo de relajación que contribuye a la formación de un patrón periódico de *nanopuntos* es también el responsable del suavizado superficial en los instantes iniciales del proceso para superficies inicialmente planas [13].

Sin embargo, la evolución de la rugosidad de la fig. 4.20 (a) para una superficie con una rugosidad inicial más alta ($w \sim 1.4 \text{ nm}$, triángulos rojos) no alcanza valores cercanos al c-Si o el a-Si plano ($w \sim 0.2 \text{ nm}$) para tiempos cortos, como ocurre en las observaciones experimentales (fig. 4.16 (c), puntos rojos). De esta forma, el término difusivo (B) de la ecuación 4.1, a pesar de incluir tanto la difusión térmica como la inducida por la irradiación iónica, parece no ser suficiente para suavizar la superficie hasta valores cercanos a $\sim 0.2 \text{ nm}$. Por tanto, cuando existen pendientes altas (rugosidad inicial elevada) se han de considerar mecanismos adicionales que expliquen la evolución observada experimentalmente. Por ejemplo a través de la consideración de nuevos términos con distintos órdenes en la ecuación de la altura h tal y como sugiere Carter [35]. La inclusión de estos nuevos términos puede tener su explicación en las curvaturas locales, es decir las curvaturas de pendientes pequeñas en superficies planas se pueden aproximar en términos de $\nabla^4 h$ como sugiere el modelo BH [36]. Sin embargo, aquellas superficies con una rugosidad mayor y una estructura granular (fig. 4.19 (c)) podrían requerir la adición de nuevos términos con mayor orden en h (o ∇h) ya que la ecuación (4.1) del modelo hidrodinámico sólo es válida en la aproximación de pendientes pequeñas [19]. La figura 4.20 (b), donde se representan las curvas PSD de las superficies experimentales obtenidas después de 5 min de irradiación partiendo de superficies de a-Si inicialmente planas (curva negra) y rugosas (curva roja), da cuenta de las diferentes pendientes obtenidas en la región de k altos. En el caso del a-Si plano se obtiene una pendiente de $m = -4$, lo que da lugar a un exponente de rugosidad $\alpha = 1$ característico de la difusión BH (bien de origen térmico o erosivo). Por otro lado, en el caso del a-Si rugoso la pendiente $m = -1$ ($\alpha = -1/2$), sugiere la adición de un nuevo término de relajación asociado con el flujo viscoso. Sin embargo, se requieren más experimentos a tiempos cortos que puedan ayudar a entender mejor este efecto cuando se parte de una superficie inicialmente rugosa.

4.4 Referencias

- [1] S. Facsko, H. Kurz and T. Dekorsy, "Energy dependence of quantum dot formation by ion sputtering", *Physical Review B*, **63** (16), 2001,
- [2] T. Bobek, S. Facsko, H. Kurz, T. Dekorsy, M. Xu and C. Teichert, "Temporal evolution of dot patterns during ion sputtering", *Physical Review B*, **68** (8), 2003,
- [3] M. Xu and C. Teichert, "How do nanoislands induced by ion sputtering evolve during the early stage of growth?", *Journal of Applied Physics*, **96** (4), 2004, p:2244
- [4] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdt, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt and H.L. Hartnagel, "Formation of ordered nanoscale semiconductor dots by ion sputtering", *Science*, **285** (5433), 1999, p:1551
- [5] F. Frost, A. Schindler and F. Bigl, "Roughness evolution of ion sputtered rotating InP surfaces: Pattern formation and scaling laws", *Physical Review Letters*, **85** (19), 2000, p:4116
- [6] R. Gago, L. Vazquez, R. Cuerno, M. Varela, C. Ballesteros and J.M. Albella, "Production of ordered silicon nanocrystals by low-energy ion sputtering", *Applied Physics Letters*, **78** (21), 2001, p:3316
- [7] R. Gago, L. Vazquez, O. Plantevin, T.H. Metzger, J. Munoz-Garcia, R. Cuerno and M. Castro, "Order enhancement and coarsening of self-organized silicon nanodot patterns induced by ion-beam sputtering", *Applied Physics Letters*, **89** (23), 2006,
- [8] B. Ziberi, "Ion Beam induced pattern formation on Si and Ge surfaces", 2006. Ph.D. Thesis.
- [9] S. Facsko, T. Bobek, H. Kurz, T. Dekorsy, S. Kyrsta and R. Cremer, "Ion-induced formation of regular nanostructures on amorphous GaSb surfaces", *Applied Physics Letters*, **80** (1), 2002, p:130
- [10] P. Sigmund, "Theory of sputtering .i. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets", *Physical Review*, **184** (2), 1969, p:383
- [11] P. Karmakar, S.A. Mollick, D. Ghose and A. Chakrabarti, "Role of initial surface roughness on ion induced surface morphology", *Applied Physics Letters*, **93** (10), 2008,
- [12] A. Toma, D. Chiappe, B.S. Batic, M. Godec, M. Jenko and F.B. de Mongeot, "Erosive versus shadowing instabilities in the self-organized ion patterning of polycrystalline metal films", *Physical Review B*, **78** (15), 2008,
- [13] A. Keller, A. Biermanns, G. Carbone, J. Grenzer, S. Facsko, O. Plantevin, R. Gago and T.H. Metzger, "Transition from smoothing to roughening of ion-eroded GaSb surfaces", *Applied Physics Letters*, **94** (19), 2009,
- [14] J.A. Sanchez-García, R. Gago, R. Caillard, A. Redondo-Cubero, J.A. Martin-Gago, F.J. Palomares, M. Fernandez and L. Vazquez, "Production of nanohole/nanodot patterns on Si(001) by ion beam sputtering with simultaneous metal incorporation", *Journal of Physics-Condensed Matter*, **21** (22), 2009,
- [15] J.A. Sanchez-García, L. Vazquez, R. Gago, A. Redondo-Cubero, J.M. Albella and Z. Czigany, "Tuning the surface morphology in self-organized ion beam nanopatterning of Si(001) via metal incorporation: from holes to dots", *Nanotechnology*, **19** (35), 2008,
- [16] Y. Zhao, G.-C. Wang and T.-M. Lu, "Characterization of amorphous and crystalline rough surfaces: Principles and Applications", *Academic Press, San Diego*, 2001,
- [17] S.K. Tan and A.T.S. Wee, "Self-organized nanodot formation on InP(100) by argon ion sputtering at normal incidence", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **24** (3), 2006, p:1444
- [18] B. Ziberi, F. Frost and B. Rauschenbach, "Self-organized dot patterns on Si surfaces during noble gas ion beam erosion", *Surface Science*, **600** (18), 2006, p:3757
- [19] M. Castro, R. Cuerno, L. Vazquez and R. Gago, "Self-organized ordering of nanostructures produced by ion-beam sputtering", *Phys Rev Lett*, **94** (1), 2005, p:016102

- [20] J. Munoz-Garcia, R. Cuerno and M. Castro, "Coupling of morphology to surface transport in ion-beam-irradiated surfaces: normal incidence and rotating targets", *Journal of Physics-Condensed Matter*, **21** (22), 2009,
- [21] J. Munoz-Garcia, "Invarianza de escala y Formación de Patrones en la Erosión de Superficies", 2007, Madrid: Universidad Carlos III. Ph.D. Thesis.
- [22] F. Frost, B. Ziberi, T. Hoche and B. Rauschenbach, "The shape and ordering of self-organized nanostructures by ion sputtering", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **216**, 2004, p:9
- [23] M. Schmidbauer, "X ray Diffuse Scattering from self-organized Mesoscopic semiconductor structures", *Springer, Berlin*, 2004,
- [24] U. Pietsch, V. Holy and T. Baumbach, "High resolution X ray Scattering: From thin films to lateral nanostructures", *Springer, New York*, 2004,
- [25] M. Schmidbauer, M. Hanke and R. Kohler, "Asymmetric correlation function describing the positional ordering of liquid-phase-epitaxy Si-Ge nanoscale islands", *Physical Review B*, **71** (11), 2005,
- [26] R. Gago, L. Vazquez, O. Plantevin, J.A. Sanchez-Garcia, M. Varela, M.C. Ballesteros, J.M. Albella and T.H. Metzger, "Temperature influence on the production of nanodot patterns by ion beam sputtering of Si(001)", *Physical Review B*, **73**, 2006,
- [27] J. Munoz-Garcia, R. Gago, L. Vazquez, J.A. Sanchez-Garcia and R. Cuerno, "Observation and modeling of interrupted pattern coarsening: surface nanostructuring by ion erosion", *Phys Rev Lett*, **104** (2), 2010, p:026101
- [28] F. Frost, R. Fechner, D. Flamm, B. Ziberi, W. Frank and A. Schindler, "Ion beam assisted smoothing of optical surfaces", *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, **78** (5), 2004, p:651
- [29] L.A. Marques, J.E. Rubio, M. Jaraiz, L.A. Bailon and J.J. Barbolla, "Dose effects on amorphous silicon sputtering by argon ions: A molecular dynamics simulation", *Journal of Applied Physics*, **81** (3), 1997, p:1488
- [30] S. Le Roy, E. Barthel, N. Brun, A. Lelarge and E. Sondergard, "Self-sustained etch masking: A general concept to initiate the formation of nanopatterns during ion erosion", *Journal of Applied Physics*, **106** (9), 2009,
- [31] S. Le Roy, E. Sondergard, I.S. Nerbo, M. Kildemo and M. Plapp, "Diffuse-interface model for nanopatterning induced by self-sustained ion-etch masking", *Physical Review B*, **81** (16),
- [32] G. Ozaydin, A.S. Ozcan, Y.Y. Wang, K.F. Ludwig, H. Zhou, R.L. Headrick and D.P. Siddons, "Real-time x-ray studies of Mo-seeded Si nanodot formation during ion bombardment", *Applied Physics Letters*, **87** (16), 2005,
- [33] G.E. Jellison and F.A. Modine, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region", *Applied Physics Letters*, **69** (3), 1996, p:371
- [34] P. Petrik, L.P. Biro, M. Fried, T. Lohner, R. Berger, C. Schneider, J. Gyulai and H. Ryssel, "Comparative study of surface roughness measured on polysilicon using spectroscopic ellipsometry and atomic force microscopy", *Thin Solid Films*, **315** (1-2), 1998, p:186
- [35] G. Carter, "The physics and applications of ion beam erosion", *Journal of Physics D-Applied Physics*, **34** (3), 2001, p:R1
- [36] R.M. Bradley and J.M.E. Harper, "Theory of ripple topography induced by ion-bombardment", *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, **6** (4), 1988, p:2390

CHAPTER 5

Conclusions

Throughout this work, it has been shown that *IBS* is an efficient technique for surface nanostructuring, in particular for producing nanopatterns at silicon surfaces. Moreover, this method provides control on the morphological properties of these nanopatterns, such as roughness, wavelength and order. The main issue of this work has been the study of *Si* surface nanopatterning by *IBS* with simultaneous incorporation of metals (chapter 3). Special emphasis was addressed to analyze the correlation between metal content and pattern morphology. In addition, the *nanodot* pattern dynamics, at constant metal content, was studied and analyzed under the frame of the most recent continuous model of *IBS* nanopatterning (chapter 4). Finally, the influence of the initial surface conditions of the target (in terms of crystallinity and roughness) on the *nanodot* pattern dynamics was quantitatively studied (chapter 4). Below, the main conclusions of this work are detailed:

5.1 Correlation between morphology and metal incorporation

- The selective formation of either *nanohole* or *nanodot* *IBS* patterns on the *Si* surface can be controlled by using an *ACC-IS* ion gun with $1\text{ keV } Ar^+$ ions impinging at normal incidence on the *Si* surface, where metal impurities of *Fe* (coming from the *ACC-IS* cathodes) and *Mo* (sputtered from the surrounding mask) are incorporated deliberately on the target during the target ion bombardment.
- Specifically, *nanohole* patterns are produced for low ion fluxes ($< 100\ \mu A/cm^2$) and relatively low ion fluencies ($< 10^{18}\ \text{iones}/cm^2$), whereas *nanodot* morphologies are produced above this window. Moreover, *nanohole* patterns are not stable under long time irradiation since they evolve to *nanodot* morphologies, in contrast to the morphological stability showed by *nanodot* patterns after prolonged irradiation.

- The systematical *RBS* compositional analysis has shown that *nanohole* morphologies are produced when the metal content of the irradiated surfaces is higher (within $2.5 - 4 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$) than in the case of *nanodots* ($< 2.5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$).
- The study of the change of the *nanohole* pattern morphological properties with surface temperature T , suggests that both surface diffusion and seeding processes could operate simultaneously in the T window sampled.
- The formation of metal silicides has been confirmed by *XPS*, for the first time, on nanopatterned silicon surfaces by *IBS* when simultaneous metal incorporation takes place. This applies in the case of both *nanohole* and *nanodot* patterns. In addition, *AES* measurements suggest a broader metal in-depth distribution for *nanohole* patterns.
- *HRTEM* analysis of both *IBS* patterns (*nanohole/nanodot*) revealed the formation of a surface amorphous layer with a thickness on the 4-6 nm range, as a consequence of the damage caused by ion irradiation. Also, the *EELS* elemental maps of *Fe* and *Mo* confirmed the presence of metal impurities, mainly located in the first 2-3 nm of the surface, in agreement with *AES* results. *HRTEM* analysis suggests that the surface morphology could be modulated by metal composition, in particular, for the *nanodot* patterns.
- In order to prove the generality of the correlation between pattern morphology and metal content, as well as to rule out any possible influence of the *ACC-IS* configuration on these results, experiments were performed with a classical *Kaufman* ion source in which the metal supply comes only from the sample mask. After a systematic study, it was possible to reproduce the metal content levels achieved with the *ACC-IS* system, which allowed confirming the correlation between the surface metal content and the pattern morphology.
- The identification of the mechanisms leading to pattern selectivity remains still an open issue. However, the results obtained in this work point out to changes in the shape of the collision cascade, seeding effects, lateral chemical heterogeneities and/or stress, as the most likely processes responsible for the pattern selectivity.

5.2 Nanodot pattern dynamics

- The temporal evolution of *nanodot* patterns on *Si (001)* surfaces, induced by *IBS*, has been studied at different ion fluxes Φ and similar constant metal contents. The

dynamic pattern morphology has been studied following the evolution of surface roughness, wavelength and order. It was found that the higher the ion flux, the faster the pattern dynamics.

- The morphological properties of the *nanodot* patterns produced at different ion fluxes, but at the same ion fluence, are equivalent. Therefore, the pattern characteristics are only determined by the ion fluence, the ion flux only controlling the speed of the process.

-The two-field hydrodynamic model has been successfully applied to quantitatively account for these experimental observations, once it is assumed that the main surface relaxation process is erosive.

- The *nanodot* pattern ordering has been evaluated by both *AFM* and *GISAXS*. It was found that this property does not depend on the ion flux, which supports the hypothesis that the main surface relaxation process is erosive.

- The influence of the target initial conditions (crystallinity and roughness) on the temporal evolution of the *nanodot* pattern morphological properties has been quantitatively studied:

- It was found, for the first time, that the dynamics of *nanodot* patterns induced on crystalline and amorphous smooth silicon surfaces are quantitatively similar. This similarity was observed for both low and high ion flux conditions.

- The influence of the initial target roughness on the *nanodot* pattern dynamics was studied by irradiating both smooth (0.25 nm) and rough (1.4 nm) amorphous silicon surfaces. It was found that for rough surfaces, there is an initial sharp smoothing process until a surface roughness similar to that of pristine *Si (100)* targets is achieved. In contrast, for the similar time range, the surface roughness of the starting smooth surface has not changed appreciably. For longer irradiation times, for which the *nanodot* pattern appears and develops, the surface dynamics found for both surfaces are quite similar, although the saturation of the pattern wavelength occurs at shorter irradiation times for the initially rough surfaces. Numerical simulations of the two-field hydrodynamical model do not explain the initial smoothing observed for rough targets. Therefore, it would be necessary to include other surface relaxation mechanisms in the model at earlier *IBS* stages, which opens a future line of investigation to improve the theoretical understanding of *IBS* nanopatterning processes.

ANEXO A

Estudio de la amorfización en superficies de Si (001) mediante irradiación iónica

A.1 Introducción

El objetivo de este Anexo, basado en la irradiación con iones en superficies de Si en el rango de media energía ($30 - 200 \text{ keV}$), se planteó por dos motivos: i) Por un lado, con el objeto de intentar extender los procesos de nanoestructuración de *IBS* mediante el uso de iones con energía en el rango de decenas o centenas de keV, y así abordar estudios en un mayor rango de energías donde no existía una experiencia previa en el grupo; y ii) por otro lado, a fin de entender la importante y ya evidente conexión que existe entre la formación de la capa amorfa y los procesos de nanoestructuración por *IBS*. La capa amorfa generada por la irradiación con iones tiene propiedades plásticas y puede considerarse como un medio “viscoso” y, como tal, puede tener implicaciones en la formación y evolución de la morfología superficial durante el proceso de irradiación [1].

A fin de continuar y dar consistencia al trabajo de baja energía mostrado a lo largo de toda esta memoria, los experimentos a medias energías se han centrado bajo la irradiación con iones en incidencia normal. A pesar de que bajo estas energías y a incidencia normal no se ha observado una nanoestructuración de la superficie [2, 3], sin embargo permiten abordar estudios como la influencia de la implantación iónica en los cambios estructurales producidos, es decir en los procesos de amorfización.

La implantación iónica consiste en la incorporación del proyectil a la matriz del blanco mediante el bombardeo de un material (blanco) con átomos ionizados con suficiente energía para penetrar más allá de las capas superficiales. Aunque una de las principales desventajas del proceso de implantación iónica es el daño producido en el semiconductor, sin embargo, es una de las principales técnicas utilizadas en la tecnología de circuitos integrados. Entre las consecuencias de la implantación iónica, destaca la amorfización del semiconductor debido a la introducción de defectos estructurales como impurezas intersticiales, vacantes, dislocaciones e inhomogeneidades. Para resolver este problema desde un punto de vista tecnológico, después de la implantación iónica se suele aplicar un tratamiento térmico de la muestra implantada para así recuperar la cristalinidad y activar los dopantes introducidos.

En el pasado se han venido utilizando diferentes técnicas de caracterización como *HRTEM*, *XRD* y *RBS* a fin de determinar el daño producido así como los perfiles de concentración de los iones implantados [4, 5]. Sin embargo, la elipsometría espectroscópica (*SE*) se ha mostrado en los últimos años como una técnica alternativa, experimentalmente simple y no destructiva para investigar las propiedades ópticas de los sólidos [6, 7]. Es un método óptico muy ventajoso que puede medir de forma precisa las modificaciones más superficiales causadas por la irradiación a muy baja energía, así como obtener perfiles en profundidad.

En este trabajo se realizaron relevantes esfuerzos en el desarrollo y validación de modelos que permitieran ajustar los datos experimentales obtenidos por *SE*. Lamentablemente, la aplicación de la técnica *SE* a nuestros estudios de nanoestructuración a baja energía ha estado limitada por la mencionada presencia de metales; ya que éstas impurezas complican el análisis ya que es necesario un modelo aplicado a metales como es Drude y debido a la alta absorción el estudio está limitado a espesores muy finos. Por tanto, antes de realizar la extensión a alta energía se ha caracterizado el daño en baja energía en superficies libres de contaminación de metales. Conviene recordar que bajo la ausencia de metal no se puede inducir una nanoestructuración en las superficies de silicio [8].

A.2 Estudio del daño con la energía

A.2.1 Baja energía ($< 1 \text{ keV}$)

Debido al rol importante de la capa amorfa en los procesos de nanoestructuración, se planteó estudiar el daño generado en función de la energía de los iones ya que a través de esta variable podemos controlar y variar el espesor de la capa amorfa inducida por la irradiación. Las técnicas utilizadas para la caracterización del daño han sido *SE* y *RBS* en modo de canalización (*RBS/C*). Sin embargo, esta última técnica sensible al espesor de daño así como a los perfiles de implantación iónica se encuentra limitada en lo referente a resolución cuando los espesores de los cuales estamos hablando, en el rango de baja energía $E < 1 \text{ keV}$, se encuentran por debajo de los 5 nm . Por otro lado, en los últimos años se ha demostrado que la técnica de elipsometría es apropiada para resolver diferencias superficiales sensibles en el rango del nanómetro, y muy extendida en el análisis del daño causado por la implantación con iones pesados. Sin embargo, la principal dificultad de esta técnica se refiere a la modelización necesaria para interpretar las medidas experimentales. De esta forma, diseñar modelos sencillos donde los parámetros a ajustar sean los menos posibles resulta imprescindible para evitar correlaciones entre ellos y encontrar así un modelo que se relacione con parámetros físicos tales como el contenido y distribución de las impurezas introducidas así como del daño generado por éstas.

Tal y como se puede ver en las funciones dieléctricas de la figura A.1 (a), para una superficie de Si irradiada con iones de Ar^+ a 300 eV y 1200 eV y una dosis fija de $2.8 \times 10^{18} \text{ iones/cm}^2$, se observa la presencia de puntos críticos (*CP's*) explicados en el capítulo 2. La distribución de la función dieléctrica en torno a los *CP's* es más estrecha para la energía de 300 eV . Esto se produce porque el espesor de *a-Si* es menor en el caso de baja energía y por tanto los *CP's*, los cuales se deben al *c-Si* del sustrato, contribuyen en mayor medida que para el caso de 1200 eV .

La Tabla A.1 recoge los parámetros del gap óptico, el espesor de la rugosidad y del *a-Si*, es decir E_g , d_{rms} y d_{a-Si} respectivamente, ajustados por el modelo de SE, mostrado en el capítulo 2, a las diferentes energías de bombardeo con iones de Ar^+ , y un 90% de límite de fiabilidad.

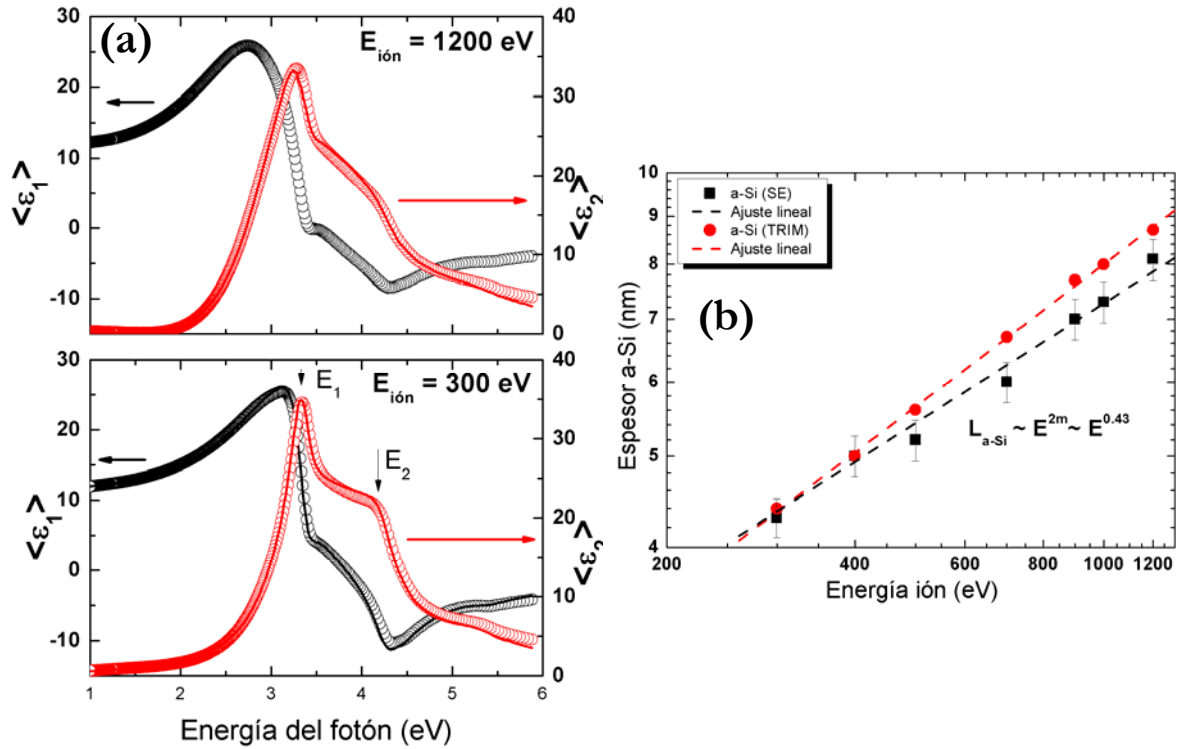


Figura A.1: (a) Función dieléctrica, $\epsilon(E) = \epsilon_1(E) + i\epsilon_2(E)$, medida experimentalmente (círculos negros y rojos) para dos superficies de Si irradiadas con iones de Ar^+ a 300 y 1200 eV. Asimismo se representan los ajustes (línea continua) utilizando un modelo Tauc-Lorentz para el a-Si. En la func. dieléctrica correspondiente a 300 eV se muestran los CPs identificados con E_1 y E_2 . (b) Dependencia del espesor amorfo con la energía del ion obtenido de los ajustes de SE junto con simulaciones por TRIM.

Tabla A.1: Resultados de los parámetros de ajuste según el modelo de la figura A2 para las medidas experimentales mostradas en la figura A3.

Energía (eV)	Espesor rms (nm)	Espesor a-Si (nm)	E_g (eV)	MSE
300	2.4 ± 0.2	2.1 ± 0.2	1.31 ± 0.1	4.9
400	2.8 ± 0.2	2.2 ± 0.2	1.14 ± 0.1	5.1
500	2.4 ± 0.2	2.8 ± 0.2	1.1 ± 0.1	5.3
700	2.2 ± 0.2	3.75 ± 0.2	1.13 ± 0.1	6.5
900	2.8 ± 0.2	4.2 ± 0.2	1.09 ± 0.1	5.9
1000	2.4 ± 0.2	4.9 ± 0.2	1.14 ± 0.1	6.4
1200	2.4 ± 0.2	5.7 ± 0.2	1.14 ± 0.1	6.5

Asimismo, se muestran los valores MSE a fin de indicar el buen ajuste del modelo utilizado con los datos experimentales. En la misma tabla se puede observar la dependencia del espesor de Si amorfo con la energía de irradiación, aumentando éste con la energía de los iones. Sin embargo, el espesor de la capa de rugosidad permanece cte. en torno a 2 nm en todas ellas; resultado que concuerda cualitativamente bien con las medidas de AFM , donde la rugosidad se encuentra en el rango de $\sim 0.6 - 1 \text{ nm}$. Por otro lado, la energía del gap óptico para la dosis empleada es independiente de la energía de los iones en este rango de baja energía ($< 1.2 \text{ keV}$), mostrando un valor uniforme cercano al que se encuentra en la literatura $E_g \sim 1.2 \text{ eV}$ [9]. Este resultado indica un espesor mayor de $a\text{-Si}$ debido al aumento del rango de implantación con la energía.

En la figura A.1 (b) se muestra la dependencia del espesor amorfo obtenido del ajuste del modelo óptico de SE , a partir de la suma tanto del espesor de la capa de rugosidad cómo de la capa referente al $a\text{-Si}$, junto con simulaciones realizadas por $TRIM$. Asimismo, se realizó un ajuste de los datos mediante la ley de potencias $d_{aSi}(\epsilon) \sim \epsilon^{2m}$, obteniendo un exponente $m \sim 0.22$ el cual corresponde al valor esperado según Winterbon y Sigmund para el rango de energías del ión empleado [10]. El exponente m tiene una dependencia con la energía variando desde $m \sim 1$ para altas energías a $m \rightarrow 0$ para baja energía. Mientras que en el rango de media energía $10 - 100 \text{ keV}$, $m \sim 1/2$ donde el rango de implantación del ión resulta $R_p(\epsilon) \sim \epsilon$. Existen numerosos estudios acerca de la acumulación de daño en superficies de Si para la irradiación a bajas energías [9, 11-13]. En concreto, *Bock et al* [14] estudiaron la irradiación con iones de Ar^+ en superficies de Si desde los 100 hasta 3000 eV . Sus resultados muestran que el espesor amorfo aumenta con la dosis hasta que satura a valores por encima de $1 \times 10^{15} \text{ iones/cm}^2$. Para los datos mostrados en este apéndice se trabajó con una dosis fija de $2.8 \times 10^{18} \text{ iones/cm}^2$, la cual se encuentra por encima del valor crítico de amorfización, por lo que todas las muestras presentadas aquí y simuladas mediante el modelo de SE están en acuerdo con la formación de una capa completa de silicio amorfo.

Este resultado se correlaciona con los datos del espesor amorfo obtenido a partir de la distribución de vacantes por $TRIM$. Aunque cuantitativamente se observa diferencia entre los datos de SE y $TRIM$, ésta resulta inferior al 5% , lo que demuestra la validez del modelo de SE utilizado para analizar el proceso de erosión en blancos de Si mediante iones de Ar^+ a baja energía. Asimismo, es importante

mencionar que no se ha podido hacer RBS con resolución suficiente para estimar la densidad y evaluar así la “porosidad” de las capas de a-Si.

Si se observa con detalle los datos de *SE* de la figura A.1 (b), a medida que aumenta la energía de irradiación iónica el espesor de a-Si se separa del esperado por *TRIM*, quizás debido a que en el modelo de *SE* no se ha considerado la cantidad de Ar implantada, la cual contribuye mayoritariamente en el caso de más alta energía. Utilizando la aproximación de medio efectivo (*EMA*) a la fase de *a-Si*, implementada con una densidad de huecos (*voids*) que representaría el Ar implantado, para las muestras irradiadas a mayor energía se ha observado que es necesario un $\sim 15\%$ de huecos para mejorar la *MSE* de 6.5 a 4.5 y obtener un espesor de *a-Si* de 8.1 a 8.4 nm.

A.2.2 Media energía (30 – 200 keV)

A continuación se hará una extensión del estudio del daño por implantación y su influencia en las propiedades estructurales del silicio al rango de media energía; ya que tanto la energía como la dosis de implantación influyen en los cambios introducidos en la estructura de bandas electrónica del material y, por tanto, en las propiedades ópticas del material de Si utilizado. En este apartado se utilizaron muestras de *c-Si* (001) implantadas a diferentes energías, 30 a 180 keV, con una dosis de implantación fija de 1×10^{17} iones/cm².

Sobre las muestras se utilizaron diferentes técnicas de caracterización a fin de obtener una comprensión más profunda del efecto de la implantación iónica en las propiedades de daño del material. Las diferentes técnicas utilizadas consistieron en *RBS/C* y *SE* a fin de obtener tanto información composicional (densidad del material), como estructural (propiedades ópticas). Para obtener información morfológica de la superficie, después del proceso de implantación, se realizaron medidas ex-situ de *AFM*. Asimismo, en algunas muestras se realizaron medidas de microscopía de transmisión de electrones en sección transversal (*XTEM*) para validar y comprobar los resultados obtenidos con las otras técnicas de *RBS-C*, *SE* y *AFM*. Para la correlación entre experimento y teoría se realizaron simulaciones por *TRIM*.

A.2.2.1 Análisis Morfológico de la superficie

Debido a la importancia de la morfología en los procesos de irradiación, resulta de gran interés conocer la rugosidad inducida por la implantación, en el rango de media energía, a partir de medidas ex-situ de *AFM*. La figura A.2 muestra imágenes de *AFM* de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ obtenidas para (a) 30 keV y (b) 180 keV . Estas imágenes tienen una rugosidad superficial de $\sim 1 \text{ nm}$ [(a)] y $\sim 0.24 \text{ nm}$ [(b)], respectivamente.

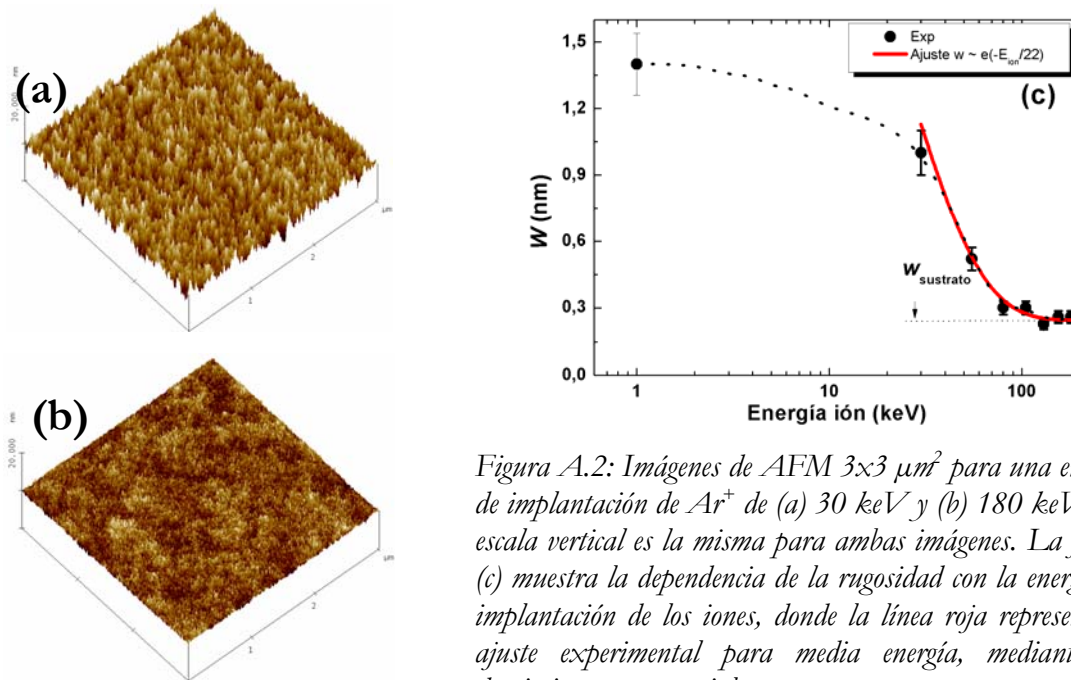


Figura A.2: Imágenes de *AFM* $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ para una energía de implantación de Ar^+ de (a) 30 keV y (b) 180 keV . La escala vertical es la misma para ambas imágenes. La figura (c) muestra la dependencia de la rugosidad con la energía de implantación de los iones, donde la línea roja representa el ajuste experimental para media energía, mediante un decaimiento exponencial.

La dependencia de la rugosidad con la energía de implantación de Ar^+ se representa en la figura A.2 (c). En ella se observa una caída exponencial de la rugosidad a medida que aumenta la energía de implantación iónica, llegando a valores cercanos a la rugosidad del sustrato de Si sin irradiar ($w \sim 0.2 \text{ nm}$). Este resultado se puede entender a partir del rango de implantación del ion en el material y del ritmo de erosión para cada energía. A baja energía (30 keV) la profundidad de penetración del ion es menor ($\sim 40 \text{ nm}$) que a alta energía (180 keV donde el rango del ion llega a profundidades de $\sim 180 \text{ nm}$, mostrando un ensanchamiento de la distribución a lo largo de la dirección de penetración de $\sim 20 \text{ nm}$. La eficiencia de erosión a baja energía ($\sim 1.8 \text{ at/ion}$) algo más alta que la obtenida a mayores energías ($\sim 1.2 \text{ at/ion}$). De esta forma, se espera una mayor erosión de la superficie de Si para energías más bajas de 60 keV .

A.2.2.2 Análisis estructural por RBS/C

La distribución en profundidad del desorden originado por la implantación de Ar^+ se puede obtener mediante RBS combinado con el efecto de canalización iónica a través de la dirección de sus planos cristalinos, en este caso (001). Este análisis se utilizará más adelante para el refinamiento de modelos ópticos que permitan un mejor ajuste y una descripción más física a partir de las medidas de SE.

Las medidas de RBS/C se realizaron con iones de He^+ a 2 MeV y el detector fijo situado en un ángulo de dispersión de 171° respecto a la superficie. En esta geometría, la resolución en profundidad es de ~ 5 nm. A fin de ajustar los espectros obtenidos experimentalmente, se utilizó el programa de simulación RBX [15], el cual tiene en cuenta los efectos de canalización. Para ello, se utilizó un modelo de capas con un gradiente de concentraciones en profundidad de los dos únicos elementos presentes en el material: Ar y Si . Este modelo de capas ha sido necesario porque el Ar implantado presenta un perfil en profundidad. Por otro lado, se ha visto que la implantación a estas energías produce una capa de silicio completamente amorfo. El ajuste de los espectros con el código RBX se ha realizado a partir de la consideración de un modelo mínimo de 3 capas con distintos espesores y bajo la consideración de distintas concentraciones de sus elementos Ar y Si .

Si observamos la figura A.3 (a), la señal de Si amorfo en superficie se ensancha a medida que aumenta la energía de implantación, dando cuenta del espesor de silicio amorfizado (a partir del área de dicha señal se puede cuantificar el espesor de silicio amorfizado en at/cm^2). Este análisis se mostrará más adelante a fin de comparar con los resultados de SE. Asimismo la bajada en la señal de Si amorfo se debe a un aumento de la concentración de Ar a esa profundidad. La señal de Ar se desplaza hacia energías, o número de canal, más bajas correspondientes a mayores profundidades debido a que aumenta la penetración de Ar en el sustrato de Si a medida que aumenta su energía de implantación. El área de la señal correspondiente al Ar sufre un ensanchamiento indicando que su concentración se distribuye a lo largo de más profundidad en el espesor de silicio amorfo. El gradiente de concentraciones de Ar en profundidad, obtenido del ajuste mediante RBX de los espectros de la figura A.3 (a), se puede seguir en la figura A.3 (b). En dicha figura se puede ver cómo el máximo de concentración de Ar se desplaza hacia profundidades mayores al aumentar la energía de implantación de los iones.

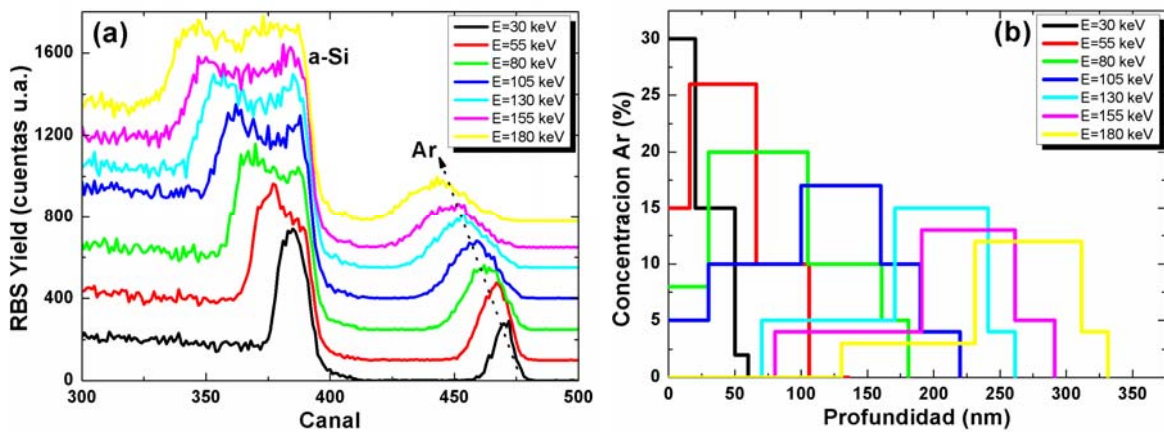


Figura A.3:(a) Espectros de RBS/C en función de la energía de los iones de argón, desplazados verticalmente para una mejor visualización. Asimismo se indican los picos correspondientes a cada elemento: a-Si y Ar. (b) Distribución de la concentración de Ar en profundidad a partir del ajuste experimental mediante RBX de los espectros de RBS/C de la fig. (a).

El contenido de Ar implantado (at/cm^2) en función de la energía de la figura A.4 (a) se ha extraído del área de la señal de Ar de las medidas de RBS/C de la fig. A.3 (a). En ella se puede ver una saturación para $E > 80 keV$ y esto se debe a que tanto el rango de implantación de Ar aumenta con la energía, como el ritmo de erosión decrece según aumenta ésta. Es decir, a baja energía la dosis empleada es suficiente como para que el espesor arrancado sea del orden del rango del ion y de esta forma se produzca la erosión de cierto volumen de material implantado.

Por otro lado, para estimar si la densidad de Ar implantada en las primeras capas tiene relación con la rugosidad superficial inducida durante el proceso de implantación, en la figura A.4 (b) se representan ambas magnitudes. Para calcular ésta densidad en at/cm^3 se ha considerado un espesor superficial de $\sim 30 nm$ (eje X de la fig. A.4 (b)), por lo que simplemente se obtiene dividiendo el contenido en at/cm^2 de la fig. A.4 (a) en dicho espesor. De la figura A.4 (b) se puede obtener un valor crítico de la densidad de Ar que implica un aumento en la rugosidad superficial, encontrándose para $> 10^{22} at/cm^3$. Esto indica que el aumento de la rugosidad viene dado por la exposición a la superficie de capas enterradas en donde se ha incorporado un elevado número de iones de Ar^+ .

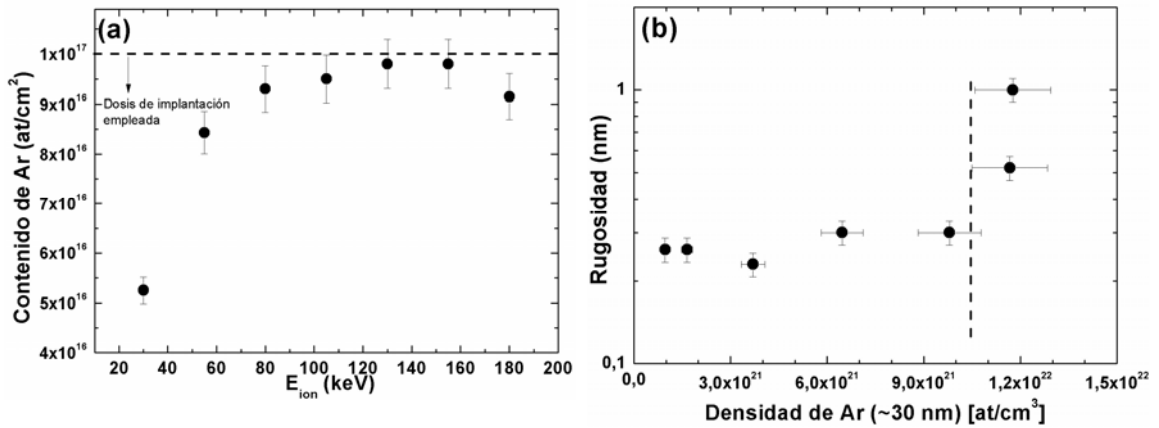


Figura A.4: (a) Contenido de Ar implantado (at/cm^2) en función de la energía para una dosis fija de 1×10^{17} iones/ cm^2 (línea discontinua). (b) Rugosidad superficial en función de la densidad de Ar (at/cm^3) en los primeros 30 nm de profundidad desde la superficie.

A.2.2.3 Estudio del daño en las propiedades ópticas mediante SE

A partir de la función dieléctrica $\epsilon(h\nu)$ se puede obtener información acerca de las propiedades ópticas y estructurales de los blancos irradiados. Los cambios en dicha función, para diferentes condiciones de implantación, reflejan cambios estructurales en el material debido al daño provocado por la implantación a media energía. La figura A.5 (a) muestra la función dieléctrica del silicio después de la implantación para diferentes energías. En los espectros de ϵ_2 la ausencia de puntos críticos se debe a la ausencia de orden a largo alcance en la estructura del material, relacionado con la formación de una capa amorfa. Las oscilaciones observadas para energías del fotón $h\nu < 2.0 \text{ eV}$, se deben a interferencias debido al espesor de la capa dañada. Por comparación, también se muestra el sustrato de Si (001) sin irradiar. Sus puntos críticos (CP), identificados como E_1 y E_2 , aparecen en el espectro debido a las singularidades en la función de estados [16]. Sus posiciones están centradas en torno a $E_1 \sim 3.37 \text{ eV}$ y $E_2 \sim 4.27 \text{ eV}$. Sin embargo, después de la implantación, y con independencia de la energía de los iones, solo se encuentra un único y ancho pico característico de semiconductores amorfos [16].

A fin de obtener información cualitativa y cuantitativa de las diferencias observadas en la función dieléctrica de la figura A.5 (a), se utilizó el modelo de medio efectivo (EMA), mostrado en el capítulo 2, para la interpretación de la capa dañada por la implantación. En el modelo de SE utilizado para el ajuste de los espectros experimentales, se han considerado 4 capas: Aire/rugosidad/*a*-Si/*c*-Si. La capa de *a*-Si, inducido por el daño a través de la implantación, se ha asumido como

una mezcla de silicio amorfo con huecos (*voids*) a modo de poder simular variaciones en la densidad que se puedan relacionar con el porcentaje de Si amorfizado y con la cantidad de *Ar*. La modelización del silicio amorfo se llevó a cabo utilizando el oscilador *Tauc-Lorentz* (*TL*). Para obtener la distribución de huecos en profundidad, se dividió la capa de *a-Si* en 8 subcapas, y cada subcapa en 5 nodos, con un índice de refracción constante en cada uno y asumiendo un gradiente lineal para la concentración de *voids*. A continuación, la figura A.5 (b) muestra las constantes ópticas del material, en concreto el índice de refracción n , después del ajuste de los espectros de la figura A.5 (a) con el modelo explicado anteriormente para una energía de 2.5 eV .

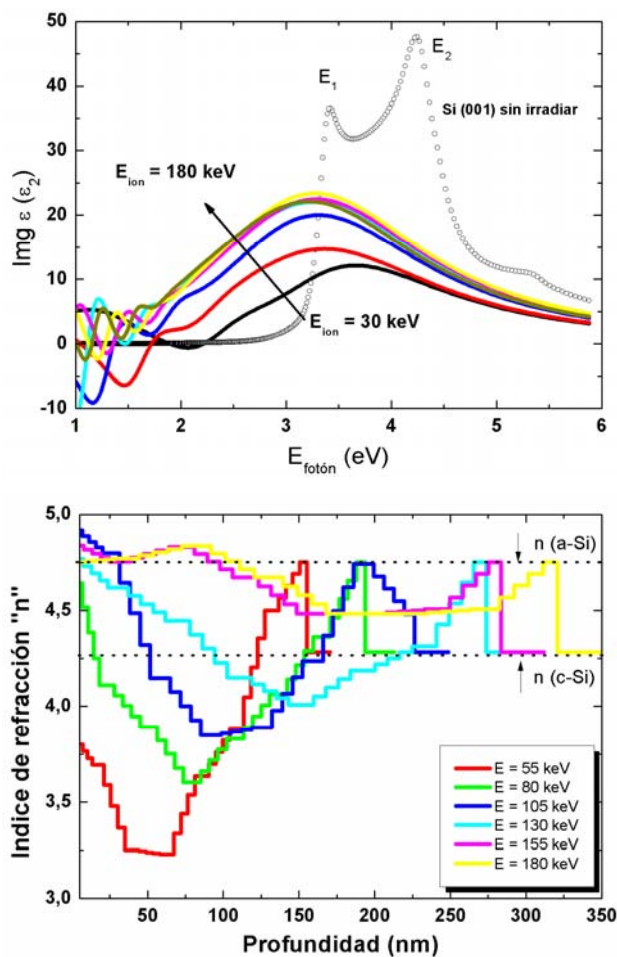


Figura A.5: (a) Parte imaginaria ϵ_2 de la función dieléctrica obtenida por SE en superficies de Si antes y después de la implantación a diferentes energías. (b) Índice de refracción " n " en función de la profundidad para distintas energías de implantación, utilizando para el ajuste de los espectros de la figura (a) el modelo de 4 capas: Aire/rugosidad/*a-Si+voids*/*c-Si*. Para la capa de *a-Si+voids* se utilizó la aproximación de medio efectivo (EMA) con un gradiente lineal de concentraciones.

Los mínimos observados en el índice de refracción (fig. A.5 (b)) se deben a un máximo en la concentración de *huecos* a esa profundidad. Por lo que cada perfil $n(d)$ está relacionado directamente con la distribución del *Ar* implantado en profundidad, así como con la distribución de defectos [17, 18]. De esta forma las

variaciones de n se pueden correlacionar con la densidad del silicio amorfo, por lo que un valor de n más bajo en la superficie del material (*a-Si*) para energías menores que 80 keV está asociado con una densidad menor del material ó un aumento en la concentración de *bucos*.

En cuanto a la distribución de *Ar* implantado se refiere, los perfiles del índice de refracción por *SE* son cualitativamente similares que los obtenidos por *RBS/C* en la figura A.3 (b). De nuevo, a partir de los mínimos de n , se puede extraer como la máxima implantación de *Ar* ocurre a mayor profundidad al aumentar la energía de los iones, junto con un efecto de ensanchamiento en su distribución. Si observamos con detalle el perfil de n para cada energía, al final de la distribución (coincidente con el frenado de los iones dentro del sólido) se produce un aumento del índice de refracción con respecto al *c-Si* de referencia ($n = 4.3$); esto se puede atribuir al aumento de defectos a causa del incremento en el poder de frenado nuclear a las profundidades de frenado de los iones de *Ar*. Este efecto ya fue observado por *Galyautdinov et al* [19]. De hecho, para $E > 150 \text{ keV}$ el índice de refracción se encuentra siempre por encima del *c-Si* de referencia indicando un aumento considerable en la densidad de defectos. Una buena aproximación de la distribución de defectos se puede extraer del perfil del coeficiente de extinción k con la profundidad [19], donde los defectos son la única contribución ya que no tiene en cuenta la cantidad de iones implantados. Para energías de implantación mayores que 130 keV , se ha obtenido un coeficiente de extinción $k (2.5 \text{ eV}) \sim 1.4 - 1.6$ en todo el rango de profundidad; muy superior al $k (c-Si) \sim 0.05$ pero similar al del silicio amorfo $k (a-Si) \sim 1.54$ [6]. Es decir, un aumento en k va asociado a un aumento en la densidad de defectos.

Para evaluar la distribución de los iones implantados en el material a cada energía y correlacionarlo con los resultados de *SE* (fig. A.5) y *RBS/C* (fig. A.3), mostrados anteriormente, se utilizaron simulaciones por *TRIM* (figura A.6). El *TRIM*, puede predecir tanto la distribución de iones implantados en el material como la distribución de vacantes (daño) para un sustrato estacionario en el tiempo; es decir en la condición de baja fluencia donde el volumen erosionado sea despreciable. Sin embargo, para los resultados mostrados en la figura A.6 se ha tenido en cuenta la cantidad de material erosionado para cada energía, a la dosis fija de $1 \times 10^{17} \text{ iones/cm}^2$, desplazando así la superficie una cantidad igual que el espesor arrancado.

Para estudiar este proceso dinámico de erosión, se consideró la función de distribución a cada energía, generada mediante *TRIM* estático, de los iones implantados en el material. Posteriormente dicha distribución se desplaza una profundidad igual al espesor erosionado para la dosis total empleada (en este caso 1×10^{17} iones/cm²); de tal forma que la distribución final del proceso se ha calculado como la suma de “*m*” perfiles desplazados una cantidad fija correspondiente a una dosis parcial (2×10^{16} iones/cm²) donde la erosión sea mínima, obteniendo que el desplazamiento total vendrá dado por $dosis-total = m \times dosis-parcial$.

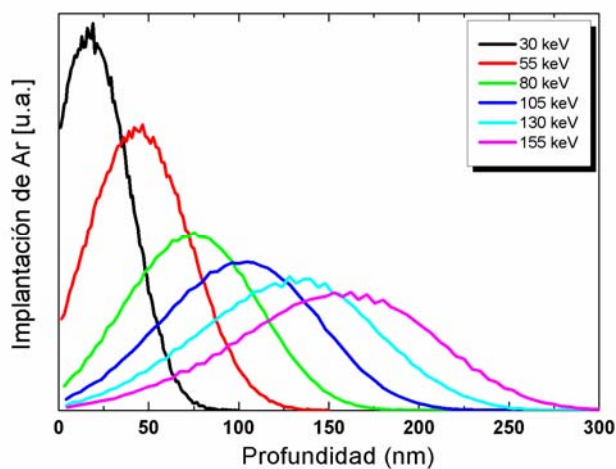


Figura A.6: Distribución de los iones de *Ar* implantados en *Si* a diferentes energías utilizando el código de simulación *TRIM* en la condición dinámica a partir de la velocidad de erosión a cada energía.

La figura A.6 muestra los perfiles dinámicos de implantación de *Ar* para cada energía. En el caso de baja energía (<55 keV) es más fácil ver el desplazamiento de la superficie hacia profundidades cercanas al rango del ion, ya que aunque la dosis es fija en cada experimento la tasa de erosión es mayor para baja energía. Este resultado tiene dos consecuencias, i) que la cantidad total de *Ar* residual es menor que la dosis del experimento (1×10^{17} iones/cm²), resultado que habíamos visto anteriormente por *RBS/C* en la figura A.3 (a) y ii) que el aumento de la rugosidad superficial puede verse influenciado por el aumento del contenido de *Ar* en las regiones cercanas a la superficie (figura A.3 (b)). Por otro lado, los perfiles de *TRIM* son similares a los perfiles obtenidos por *SE* de la fig. A.5 (b), validando una vez más el modelo utilizado para su análisis. Las diferencias cuantitativas del espesor de *a-Si* obtenido por *SE* y por *TRIM* se puede explicar por al aumento del recorrido de los iones al atravesar un material menos denso ya que las simulaciones de *TRIM* se han realizado con una densidad nominal y constante de 2.32 g/cm³. Sin embargo aún queda por entender si el aumento del índice de refracción n por encima del

valor esperado en *c-Si* para $E > 130 \text{ keV}$ está asociado a un aumento de la densidad de vacantes de *Si*.

Las constantes ópticas (n y k) están relacionadas directamente con la densidad del material y el espesor de éste; por lo que a continuación se estudia la dependencia del índice de refracción n con la densidad del silicio en función de la energía de implantación de los iones de Ar^+ . Para ello, calcularemos la densidad promedio ρ de *a-Si* en at/cm^3 después de la implantación, a partir de las medidas de *RBS/C* en at/cm^2 y dividido por el espesor de *a-Si* encontrado por *SE*. Este resultado, junto con el comportamiento del índice de refracción promedio \tilde{n} , se representa en la figura A.7 en función de la energía de los iones, observando como la tendencia es la misma en n y ρ indicando así su correlación.

A partir de los resultados de la figura A.7, podemos atribuir el aumento del índice de refracción para $E > 130 \text{ keV}$ (por encima del valor para *c-Si*) a un aumento en la densidad de *a-Si* por implantación iónica. Cuando se implanta a estas energías el espesor amorfizado es mayor que si lo comparamos con los experimentos de baja energía ($< 80 \text{ keV}$), ya que el *Ar* se distribuye en una región mayor obteniendo así una densidad de *a-Si* más alta. En el caso de $E < 80 \text{ keV}$, obtener una densidad de *a-Si* inferior a $4.5 \times 10^{22} \text{ at}/\text{cm}^3$ ($2.08 \text{ g}/\text{cm}^3$), correspondiente a un *a-Si* crecido mediante evaporación térmica [20-22], se debe a que en el *Si* se ha incorporado la misma cantidad de *Ar*, que la empleada a alta energía, en un espesor amorfo menor lo que lleva a obtener una densidad más baja.

Este resultado estaría relacionado también con la energía del gap óptico, ya que cambios en esta magnitud están asociados con variaciones en la densidad del material. Para estudiar cambios en el gap óptico debemos analizar la función dieléctrica ϵ_2 en la región del borde de absorción óptico, es decir para energías del fotón por debajo de 3 eV . La figura A.5 (a) muestra cómo las mayores diferencias, entre los espectros correspondientes a la implantación iónica (*a-Si*) y el *Si* (001), ocurren en este rango de energías ($h\nu < 3 \text{ eV}$). Este hecho es interesante cuando se trata de determinar la energía de transición óptica (*optical band gap*). *Davis and Mott* [23] dedujeron en 1970 una relación entre ϵ_2 y la energía del fotón ($h\nu$) para semiconductores amorfos, asumiendo dos hechos: i) que la densidad de estados electrónica $N(h\nu)$ en las bandas de valencia y conducción cerca del band gap óptico presentan una ley de potencias ($h\nu^5$) en forma lineal y ii) las transiciones entre los estados localizados ocurren con la misma probabilidad que el resto de transiciones.

De esta forma, el valor de s se puede determinar a partir de $(\epsilon_2(h\nu)^2)^{1/(2s+1)}$ en función de $h\nu$, donde el valor de s es aquel que muestra una relación lineal entre ambas cantidades.

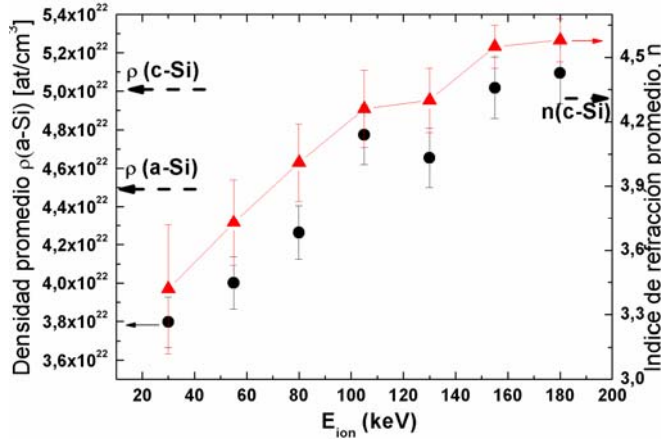


Figura A.7: Densidad promedio (at/cm^3) del a-Si (eje Y izquierda) obtenida a partir de: $[\text{at/cm}^2 (\text{RBS/C}) / [\text{cm de a-Si (SE)}]]$ y el índice de refracción promedio obtenido de la fig. A9 (eje Y derecha) por la implantación con iones de Ar a diferentes energías.

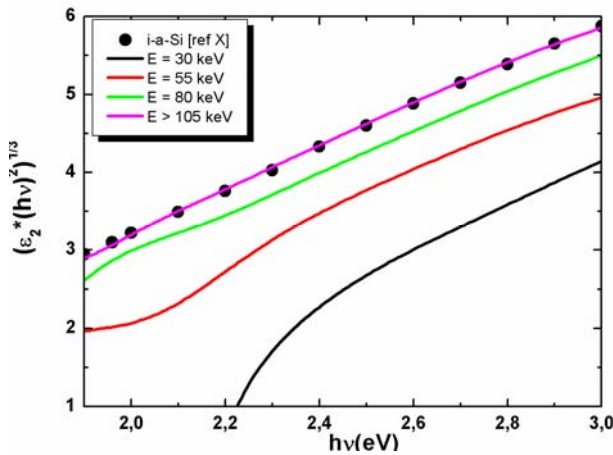


Figura A.8: Relación Davis-Mott [23] para a-Si por implantación a diferentes energías y el obtenido por implantación de Si^+ a 100 keV [25] basado en $(\epsilon_2(h\nu)^2)^{1/3} \sim (h\nu - E_g)$, donde E_g es la energía del band gap óptico.

Es obvio que la relación mencionada anteriormente sólo puede ser utilizada en aquella región de energías donde las aproximaciones sean válidas. Varios autores encontraron para el silicio amorfo (crecido mediante evaporación o *sputtering* [21] y el originado por la erosión a baja energía con gases nobles [24]), en el rango de energías del fotón entre $1,5 - 3 \text{ eV}$, un valor de $s = 1$. De esta forma, en la figura A.8 se representa la relación de *Davis-Mott* $(\epsilon_2 E^2)^{1/3}$ para $s = 1$ en función de la energía de los fotones, a fin de comparar las características del silicio amorfo originado por la implantación con iones de Ar^+ a diferentes energías (30 -180 keV) con los resultados obtenidos por *Fried et al* [25]. Para simplificar y visualizar mejor, en la figura A.8, se ha representado una única curva correspondiente a energías $E > 105 \text{ keV}$, ya que en todas ellas la relación de *Davis-Mott* da como resultado rectas coincidentes.

A partir de la figura A.8 se pueden extraer las siguientes conclusiones: i) por un lado las características del silicio amorfo para energías de implantación $E > 105$ keV a la dosis fija de 1×10^{17} iones/cm² son similares que las obtenidas para el silicio amorfo obtenido por implantación (*i-a-Si*) en la ref. [25], donde se irradiaba con iones de Si⁺ a energías entre 50 y 200 keV y dosis $\sim 10^{15}$ iones/cm² ii) Por otro lado, a energías $E < 105$ keV la relación de *Davis-Mott* da lugar a curvas “paralelas” (con la misma ley de potencias, $s = 1$), perdiéndose la linealidad a medida que disminuye la energía de implantación en el rango de energías del fotón, $h\nu < 2.4$ eV. Este resultado sugiere una disminución en la densidad de *a-Si* [26] a medida que aumenta el gap óptico y la concentración de huecos es alta en el modelo de SE. La Tabla A.2 muestra los valores de E_g obtenidos para las distintas energías de implantación empleadas, así como los encontrados en la ref. XX tanto para el *a-Si* obtenido por implantación con Si⁺ (*i-a-Si*) como por evaporación química (*e-a-Si*) en fase vapor (*LPCVD*). Como se puede ver en la Tabla A.2, todo indica que una menor densidad (*e-a-Si*) presenta valores de E_g mayores, resultado similar al encontrado por *Futako et al* [26] en *a-Si:H* (silicio amorfo hidrogenado) cuando aumentaba la concentración de hidrógeno en muestra.

Tabla A.2: Band gap óptico del *a-Si* en función de la energía de implantación, así como el obtenido por implantación (*i-a-Si*) y evaporación (*e-a-Si*) en la ref XX.

E_{ion} (keV)	> 105	80	55	30	i-a-Si [25]	e-a-Si [25]
E_g (eV)	0.83	0.9	1.2	1.7	0.85	1.12

A.3 Estudio del daño en función de la dosis

Los resultados de la sección anterior, de una forma indirecta a través de la energía de implantación, sugieren que la dosis empleada en el experimento es determinante a la hora de controlar la densidad de un material mediante la implantación de iones en un determinado volumen. Además, tal y como veremos al final de esta sección, es posible inducir la formación de burbujas por la acumulación de Ar en implantaciones realizadas a altas dosis. A parte de la singularidad de este fenómeno, hay un interés adicional en este tipo de nanoestructuración ya que la formación de burbujas se ha relacionado por otros grupos con el confinamiento de

zonas nano-cristalinas de Si que pueden implicar la presencia de propiedades de fotoluminiscencia [2].

A.3.1 Análisis morfológico de la superficie

Es un hecho conocido que la micro-rugosidad inducida en la superficie puede influir significativamente en las constantes ópticas de los materiales, normalmente determinadas mediante SE [27-29]. Por ello, es importante determinar de forma independiente la rugosidad superficial inducida por la implantación iónica, utilizándose para este propósito medidas ex-situ de AFM . La figura A.9 (a)-(c) muestra las imágenes de AFM correspondientes a un área de $3 \times 3 \mu m^2$ obtenidas después de la implantación con Ar^+ en superficies de $Si(001)$ a dosis, $1 \times 10^{17} cm^{-2}$, $2.5 \times 10^{17} cm^{-2}$ y $5 \times 10^{17} cm^{-2}$, respectivamente. En la figura A.9 (d) se representa la rugosidad superficial inducida por la implantación en función de la dosis iónica empleada. Las imágenes de AFM , así como la dependencia de la rugosidad con la dosis, revelan que para valores inferiores a $\sim 1 \times 10^{17} cm^{-2}$ la rugosidad inducida es del orden de la existente en una superficie de $Si(001)$ sin irradiar. De esta forma, se puede concluir que la implantación iónica a $80 keV$ en superficies de Si no induce cambios notables en cuanto a su morfología superficial se refiere para dosis $< 1 \times 10^{17} cm^{-2}$. Análogamente, otros grupos han investigado la rugosidad inducida en superficies de $Si(001)$ por la irradiación con diferentes especies iónicas (B^+ , P^+ , Ar^+ , Si^+ y Sb^+) en función de la dosis, no encontrando cambios apreciables respecto a la superficie original con $w \sim 0.23 nm$ [30, 31].

Tal y como se extrae de la figura A.9, la rugosidad superficial inducida después de la implantación aumenta en un orden de magnitud para dosis $> 1 \times 10^{17} cm^{-2}$. Es importante observar la morfología y las escalas verticales tan diferentes para cada imagen de AFM (desde los 40 a los $300 nm$). Para dosis $2.5 \times 10^{17} cm^{-2}$, la morfología muestra zonas con protrusiones y agujeros de grandes tamaños. Los agujeros poseen anchuras que van desde los $100 - 150 nm$ y profundidades de $50 - 60 nm$, mientras que las protrusiones pueden llegar hasta los $\sim 500 nm$ de tamaño lateral y alturas $50 - 115 nm$. Esta morfología se correlacionará con la estructura en la siguiente sección a partir de medidas de $HRTEM$.

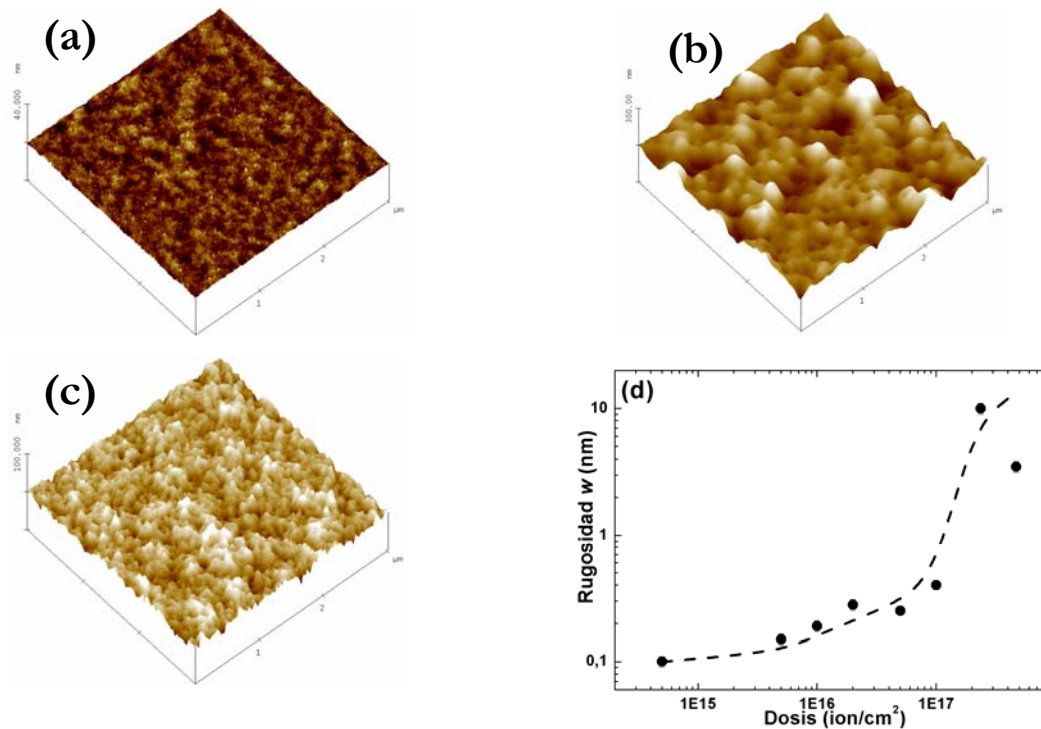


Figura A.9: Imágenes de AFM de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ en superficies de Si después de la implantación con iones de Ar^+ a 80 keV en función de la dosis: $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (a), $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (b) y $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (c). Rugosidad superficial inducida después de la implantación en función de la dosis empleada (d).

A.3.2 Análisis estructural por RBS/C

En este apartado se estudia el perfil composicional en profundidad para superficies de Si implantadas con iones de Ar^+ en función de la dosis a una energía fija de 80 keV , a través de medidas de RBS en modo canalización. Las condiciones de medida son las mismas que las indicadas en la sección anterior A.1. La figura A.10 muestra los espectros de RBS/C correspondientes a cada dosis de implantación indicada en la leyenda, junto con el espectro *random*. Como se puede observar directamente de la señal de Si (*a-Si*), el *yield* correspondiente a cada dosis por encima de $\sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ alcanzan el estado de silicio completamente amorfo (nivel *random*). La bajada en el *yield* de Si a medida que la dosis de implantación aumenta se debe únicamente al aumento de Ar a esa profundidad. En un principio, se debería esperar que el espesor de silicio amorfo no cambiara con la dosis ya que en principio depende de la energía de implantación iónica y en este caso es la misma. Sin embargo, tal y como se ve en la figura A.10, la cantidad de silicio

amorfizado aumenta con la dosis hasta alcanzar un valor estacionario $\sim 9 \times 10^{17}$ at/cm^2 .

El espectro correspondiente a la dosis más baja (5×10^{14} $iones/cm^2$) no alcanza el estado de completa amorfización (nivel *random*) indicando que una parte de la superficie permanece cristalina. Esto se confirmará más adelante a través del análisis mediante *SE*. A fin de cuantificar el aumento de la concentración de *Ar* implantado en función de la dosis, se ajustaron los espectros de la figura A.10 mediante el código *RBX* [15]. El análisis se puede ver en la figura A.11

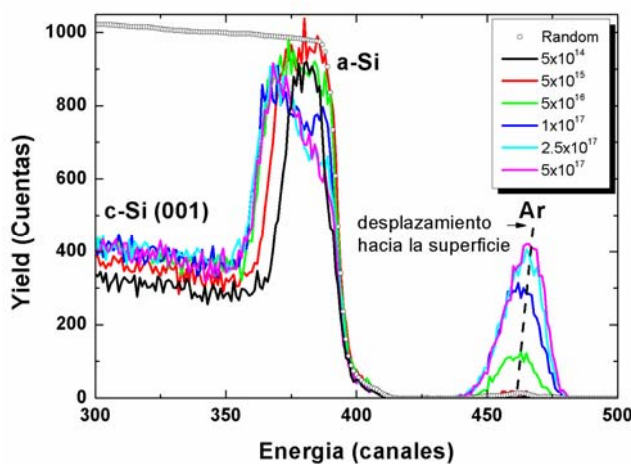


Figura A.10: Espectros de RBS en canalización, junto con un espectro *random* a fin de indicar el nivel de amorfización alcanzado por el resto de espectros, para distintas dosis de iones de argón. Asimismo se indican los picos del espectro correspondientes a cada elemento: *a-Si* y *Ar*, junto con el desplazamiento de este último hacia la superficie al aumentar la dosis (línea discontinua).

En la figura A.11 (a) se muestra la concentración de átomos de *Ar* implantados en función de la dosis empleada, calculada a partir de la integral de la señal de *Ar*. Para dosis $\leq 1 \times 10^{17}$ $iones/cm^2$, el ajuste lineal (línea roja discontinua) indica que, prácticamente, todo los iones enviados se incorporan en el material, dando lugar a un exponente de ~ 0.94 at/ion cercano a ~ 1 , donde por cada ión enviado correspondería a un átomo implantado. Sin embargo, para dosis $\geq 1 \times 10^{17}$ $iones/cm^2$ el *Ar* implantado muestra un exponente ≤ 0.1 , lo que parece indicar que se ha alcanzado una saturación en la cantidad de *Ar* incorporada. Por otro lado, tanto en la fig. A.10 como en la A.11 (b) se observa un desplazamiento hacia la superficie del máximo de concentración de *Ar* con la dosis. Ya en el apartado anterior, con la energía, indicábamos que el proceso de implantación está asociado a la vez con un efecto de erosión. En este caso, al aumentar la dosis estaríamos aumentando también la cantidad de material erosionado, lo que implicaría un desplazamiento de la superficie hacia profundidades cercanas al rango de

implantación iónica. Este efecto provoca un aumento de la cantidad de Ar en superficie lo que podría explicar a la vez el aumento de rugosidad observado en la fig. A.9, para el rango de dosis $1 \times 10^{17} - 5 \times 10^{17}$ iones/ cm^2 .

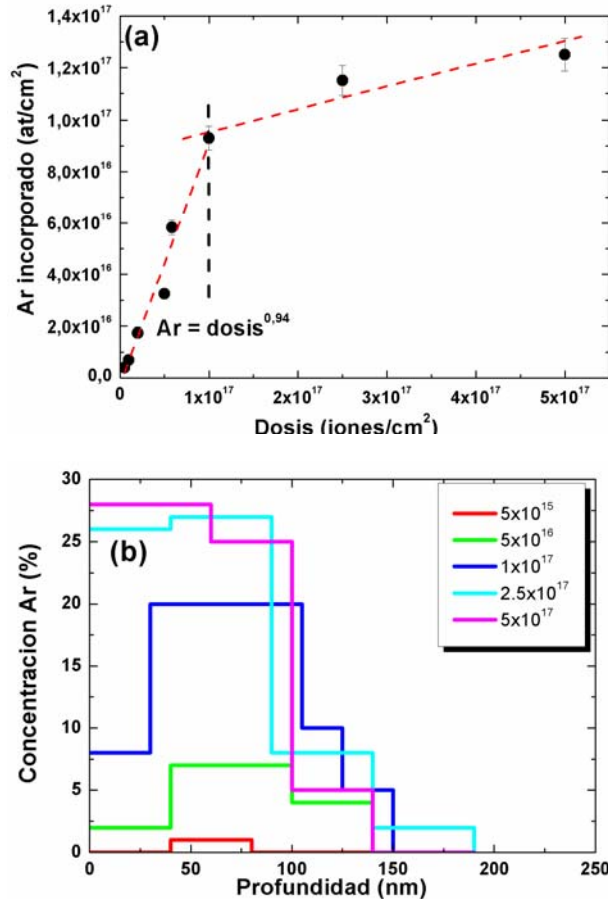


Figura A.11: (a) Concentración de iones de Ar implantados (at/cm^2) en función de la dosis total de iones empleada (iones/ cm^2). Las líneas rojas discontinuas representan el ajuste lineal en función del rango de dosis empleado. (b) Distribución de la concentración de argón implantado en profundidad a partir del ajuste experimental de los espectros de RBS/C de la fig. A15 mediante el código RBX.

Para apoyar estos resultados, se ha simulado mediante *TRIM* la evolución del perfil de implantación del Ar con la dosis en superficies de Si (figura A.12). Ya que la energía de los iones no cambia durante este experimento y el perfil de distribución de Ar obtenido por *TRIM* depende de su energía, se ha tomado el correspondiente a la $E = 80$ keV considerando aquella dosis donde la erosión sea mínima ($\sim 2 \times 10^{16}$ iones/ cm^2). A continuación, el perfil se desplaza en profundidad una cantidad igual a la dosis total del experimento, en “ m ” pasos de tal forma que $dosis-total = m \times dosis-parcial$.

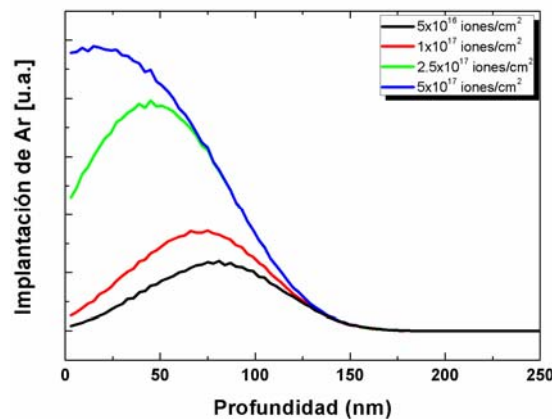


Figura A.12: Distribución de la implantación de Ar en Si a 80 keV en función de la dosis iónica, mediante simulación por TRIM dinámico.

La figura A.12 muestra como las simulaciones son similares al experimento (fig. A.11 (b)) en cuanto al desplazamiento de la superficie hacia profundidades mayores se refiere. Es decir ya que el proceso de implantación es dinámico, a medida que la dosis aumenta el volumen erosionado será mayor de tal forma que la superficie se desplaza hacia el interior llegando a profundidades cercanas al rango del ion por lo que el máximo de Ar se obtiene cada vez más próximo a la superficie. Este efecto podría ser el causante del rugosamiento superficial observado para dosis $\geq 2.5 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ (figura A.9).

Sin embargo debemos notar algunas diferencias entre las simulaciones y el experimento. Aunque la figura A.12 muestra que la máxima profundidad de penetración de los iones de Ar es la misma, porque la energía empleada no cambia, esto no es completamente cierto si lo comparamos con el experimento, ya que al aumentar la dosis de Ar incorporada la densidad del material disminuye provocando que los iones que vengan a continuación aumenten su rango de implantación. Este efecto se podría explicar con las medidas experimentales de RBS/C de la figura A.11, donde se puede ver un aumento de la cantidad de silicio amorfizado al aumentar la dosis debido a una menor pérdida de energía de los iones en aquellos materiales que presenten una densidad más baja.

Para finalizar este apartado, veremos cómo un aumento en la cantidad de Ar acumulado en las primeras capas superficiales, va asociado a un aumento en la rugosidad de la superficie medida por AFM . En la figura A.13, la cuantificación de la densidad volumétrica de Ar se ha llevado a cabo mediante el cálculo del área encerrada bajo la curva del pico de Ar medido por RBS (fig. A.10), considerando un

número de canales de energía que correspondan a los primeros ~ 30 nm de profundidad desde la superficie. Además, los cálculos obtenidos en función de la dosis se representaran junto con los obtenidos en función de la energía de la sección anterior (fig. A4 (b)), de tal forma que permitirá una mayor comprensión del efecto de rugosamiento superficial por la acumulación de Ar en las primeras capas, sin tener en cuenta las condiciones de implantación. La línea azul de la figura A.13 representa el valor mínimo de densidad de Ar obtenida en este estudio para inducir un rugosamiento notable en la superficie, encontrándose para $\sim 1.2 \times 10^{22}$ at/cm³. Es decir, cuando la cantidad de Ar en volumen por átomos de Si sea mayor del 20%.

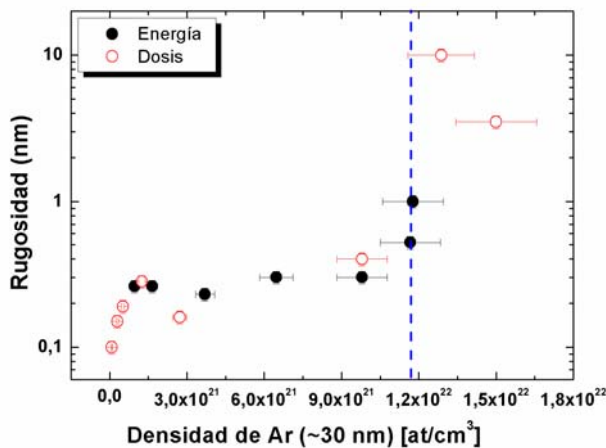


Figura A.13: Representación semilogarítmica de la rugosidad superficial en función de la densidad de Ar (at/cm³) en los primeros ~ 30 nm de profundidad. La cantidad de Ar acumulado se ha calculado a partir del área de la señal de Ar de las medidas de RBS/C, considerando el número de canales que corresponda a 30 nm de profundidad. Los puntos negros corresponden a las condiciones de implantación en función de la energía de los iones (ver fig. A.4 (b)) y los puntos rojos en función de la dosis empleada.

A.3.3 Estudio del daño en las propiedades ópticas por SE

Las medidas de elipsometría se realizaron en el rango de energías $0.8 - 6$ eV para un ángulo de incidencia de 75° . En la figura A.14, las medidas en la región infrarroja ($1 - 2$ eV) muestran pequeñas oscilaciones y picos de estructura en los espectros de la función dieléctrica, los cuales están directamente relacionados con la interferencia entre la fase cristalina y amorfa (a/c) debido al espesor de la capa de a -Si comparado con la longitud de onda. Sin embargo, no contiene información relevante en cuanto a cambios estructurales de la capa de silicio amorfo se refiere [29]. La función dieléctrica ϵ del silicio cristalino de referencia muestra que la intensidad relativa del CP (E_2) es siempre mayor que la relativa a E_1 [30]. Así, el espectro correspondiente a la dosis más baja (5×10^{14} iones/cm²), debido a la presencia de los CPs, sugiere que o bien la capa dañada es una mezcla de dos fases:

cristalino y amorfo; o bien el silicio permanece cristalino en las primeras capas desde la superficie. A medida que la dosis aumenta, la función dieléctrica deja de mostrar la presencia de los dos CPs , para obtener un único pico mucho más ancho y centrado inicialmente en torno a E_1 . Para ajustar el grado de daño y las variaciones de densidad originada por el aumento de la dosis iónica, se ha vuelto a utilizar el modelo EMA compuesto por una mezcla entre silicio amorfo, parametrizado mediante el oscilador $Tauc-Lorentz$, y huecos (*voids*). A medida que la dosis aumenta, es decir la presencia de huecos necesaria en el modelo EMA es mayor, la intensidad del pico E_1 disminuye desplazando su máximo a mayores energías (de $3.3 eV$ a $3.6 eV$) [32]. Este desplazamiento en la energía del fotón sugiere que el máximo de acumulación de Ar , donde el daño es mayor, ocurre a profundidades más cercanas a la superficie, al igual que ocurriría para energías de implantación $\leq 55 keV$ y una dosis fija de $1 \times 10^{17} \text{ iones/cm}^2$. Por otro lado, los valores negativos que se pueden observar en la función dieléctrica ϵ_2 en la región entre $1 - 2 eV$, corresponden a las altas cantidades de huecos necesarios en el modelo de SE .

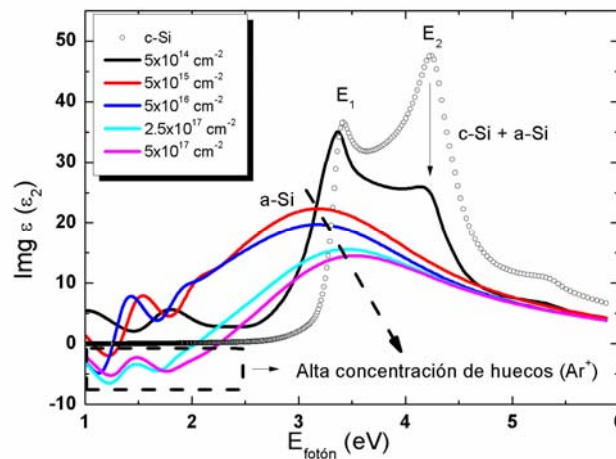


Figura A.14: Parte imaginaria de la función dieléctrica ϵ_2 en superficies de Si antes de la irradiación (c-Si) y después de la implantación con iones de Ar^+ a $80 keV$ y diferentes dosis.

Una drástica caída en la amplitud del pico E_2 correspondiente a la dosis de $5 \times 10^{15} \text{ iones/cm}^2$ indica la presencia de una capa superficial completamente amorfa. Este comportamiento fue observado por *Giri et al* [33], utilizando iones de Ar^+ a $120 keV$, donde observaron que en el rango de dosis $2.5 \times 10^{14} - 7.8 \times 10^{14} \text{ iones/cm}^2$ la capa dañada pasaba de ser una mezcla entre dos fases, amorfo y cristalino, a

dominar únicamente la fase amorfa. De esta forma, la amorfización total ocurre en este estudio en el mismo rango de dosis. Este efecto del desorden en el pico E_2 en comparación con el pico E_1 se produce por el hecho de que E_2 se deriva de las transiciones que ocurren en la dirección (100) del cristal y por lo tanto es sensible a los detalles de la conectividad en la unidad molecular del Si cristalino entre los planos en esa dirección. Por otro lado, E_1 proviene de las transiciones en la dirección (111), donde esta dirección está directamente relacionada con los enlaces tetraédricos del cristal, los cuales son más difíciles de romper (menores distancias entre planos) pudiendo dejar la implantación alguna unidad molecular sin dañar [33].

Para obtener la distribución de huecos en profundidad, la figura A.15 representa el índice de refracción del medio “ n ” después del ajuste de los espectros de la figura A.14 con el modelo EMA explicado anteriormente, y aplicando un gradiente lineal en la variación de las concentraciones de huecos. El perfil de “ n ” directamente relacionado con la densidad, se puede correlacionar con la distribución de huecos generados en la capa amorfa, muestra un comportamiento similar que los obtenidos por RBS/C y TRIM en las figuras A.11 (b) y A.12 respectivamente, mostrando un desplazamiento hacia la superficie del máximo de Ar acumulado con la dosis iónica.

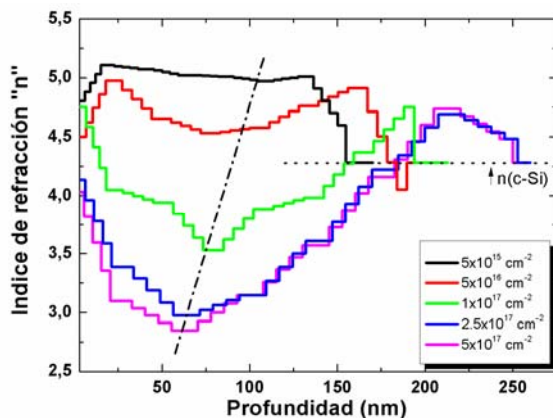


Figura A.15: Índice de refracción “ n ” en función de la profundidad para distintas dosis. Las variaciones en densidad se simularon con un gradiente lineal de concentraciones a partir del modelo EMA de a -Si+huecos.

La disminución de n con la dosis está relacionado con una densidad menor de silicio amorfo, por el aumento de Ar acumulado, hasta alcanzar finalmente la saturación para dosis $\geq 2,5 \times 10^{17}$ iones/cm² (similar a los resultados de RBS/C fig. A.11 (b)). Asimismo la elipsometría muestra que el espesor de a -Si aumenta

igualmente con la dosis, parámetro que podría estar relacionado con un aumento del rango de implantación del ion debido a una menor densidad del material. Todos estos resultados muestran el buen acuerdo existente entre las técnicas de *RBS/C* y *SE*, la aplicabilidad del modelo propuesto para el ajuste de los espectros de *SE* y la alta resolución de esta técnica en cuanto a los detalles estructurales.

Para finalizar este apartado y seguir la misma línea de actuación que en la sección anterior A.2 (con la energía de implantación), procedemos a estudiar la densidad promedio del material en volumen y su correlación con el índice de refracción promedio obtenido de los perfiles de la fig. A.15. Este resultado se muestra en la figura A.16 (b), donde la densidad promedio en volumen se ha calculado a través de la densidad superficial en [*at/cm²*] obtenida por *RBS/C* (fig. A.16 (a)), dividido por el espesor de silicio amorfo obtenido por *SE*.

La figura A.16 (b) confirma las conclusiones obtenidas a lo largo del apartado A.2, en lo referente a la densidad del material. En ella, se vuelve a comprobar la correlación que existe entre el índice de refracción promedio, calculado exclusivamente por *SE*, y la densidad del material, obtenido combinando *RBS/C* y *SE*.

Al irradiar con iones de Ar^+ a una energía de 80 keV y dosis inferiores a $5 \times 10^{16}\text{ iones/cm}^2$, la densidad en volumen del material permanece constante, encontrándose un valor de $\sim 4.5 \times 10^{22}\text{ at/cm}^3$ cercano a la densidad del silicio amorfo crecido mediante evaporación térmica [21]. A medida que la dosis de implantación aumenta por encima de $> 5 \times 10^{16}\text{ iones/cm}^2$ la densidad del material disminuye hasta alcanzar una densidad promedio de $\sim 3 \times 10^{22}\text{ at/cm}^3$ para dosis mayores que $2.5 \times 10^{17}\text{ iones/cm}^2$. Este resultado es congruente con el modelo de *SE*, ya que para dosis $\leq 5 \times 10^{16}\text{ iones/cm}^2$ no se emplean huecos (*voids*) para ajustar las variaciones de densidad del silicio amorfo, similar a lo que observó *Giri et al* [33] con iones de Ar^+ a 120 keV y dosis $\leq 1 \times 10^{17}\text{ iones/cm}^2$ [34, 35]. Es decir, parece que el material hubiera alcanzado el nivel máximo de amorfización (*máximo grado de disolución*) para dosis $\leq 5 \times 10^{16}\text{ iones/cm}^2$; por encima de la cual un aumento de Ar estaría asociado con una “*precipitación*” de éste en el material (*disolución*) [36].

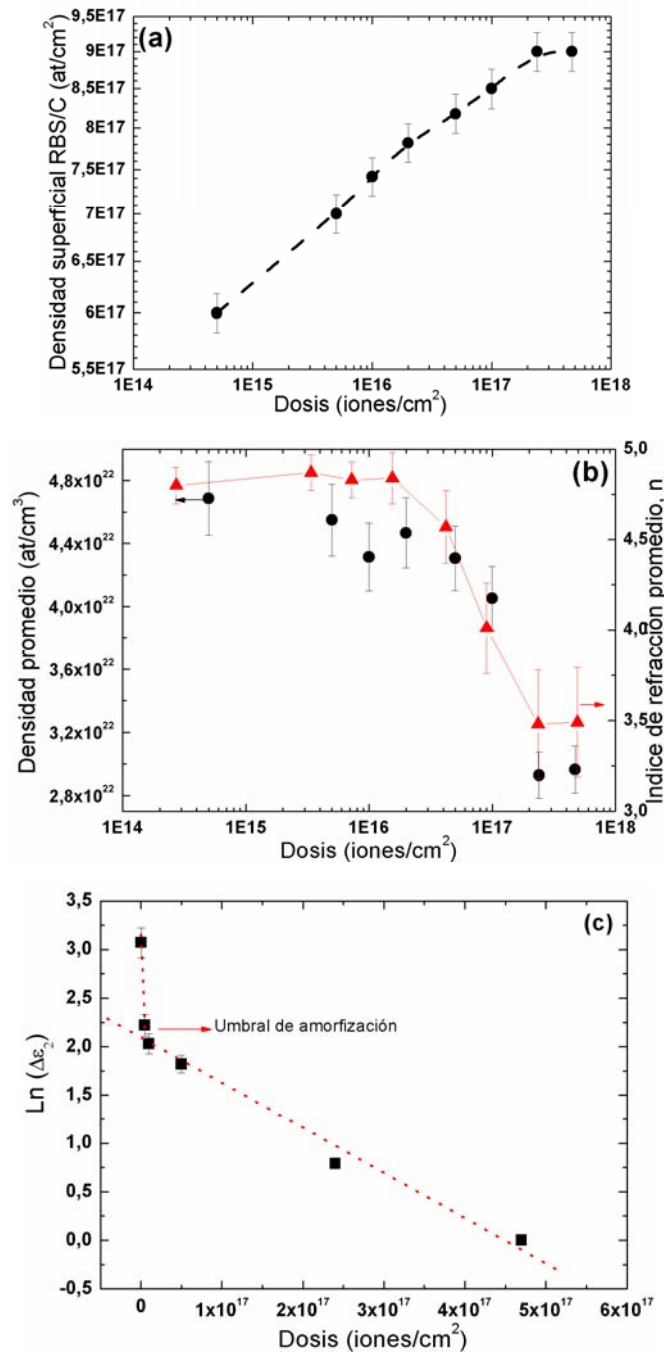


Figura A.16: (a) Representación logarítmica de la densidad de Si amorfizado, obtenido por RBS/C, en función de la dosis (b) Densidad promedio (at/cm^3) del a-Si (eje Y izquierda) obtenido a partir del análisis: $[\text{at}/\text{cm}^2 \text{ (RBS/C)}] / [\text{cm de a-Si (SE)}]$ y el índice de refracción promedio obtenido de la fig. A.15 (eje Y derecha) por la implantación con Ar a diferentes dosis. (c) Representación semilogarítmica de la diferencia en alturas del pico E_1 en el espectro ϵ_2 (fig. A.14) en función de la dosis. La diferencia drástica en el cambio de pendientes está asociado con el umbral de amorfización, en este caso a $\sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Para la diferencia de alturas, se ha considerado como línea base la altura del pico correspondiente a la dosis $\sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Para estudiar el grado de desorden inducido (transición *c-a*) en un sustrato de Si inicialmente cristalino, analizamos la amplitud de los puntos críticos (E_1 y E_2) en la función dieléctrica de la figura A.14. En la figura A.16 (c), se representa en escala semilogarítmica la diferencia entre las alturas del pico E_1 en función de la dosis. Para ello, se ha utilizado como línea base la altura de E_1 a la dosis $\sim 5 \times 10^{17}$ iones/cm², encontrándose que la variación en la diferencia de alturas de ϵ_2 sigue un comportamiento exponencial, y que la representación en escala semilogarítmica muestra dos regiones con pendientes claramente diferenciadas. La presencia de dos pendientes distintas indica la existencia de una transición, refiriéndose a la transición de fase entre el estado cristalino y el amorfo, donde este último se caracteriza por un orden a corto alcance en su estructura. El daño iónico es el causante de que se pierda el orden a largo alcance y el sistema evolucione de un orden de medio a corto alcance según aumentamos la dosis iónica. El punto crítico indicado en la figura A.16 (c), intersección entre las dos pendientes, proporciona un umbral en la dosis a la cual se produce la transición cristalino-amorfa. Este valor se encuentra a la dosis $\sim 1 \times 10^{15}$ iones/cm²; ligeramente superior que la obtenida en la ref. [33] (6×10^{14} iones/cm²). Esto podría explicarse por la diferencia en la energía de los iones de Ar⁺, pasando de los 80 keV de nuestros experimentos a los 120 keV en [33], mostrando el buen acuerdo entre ellos [4].

La disminución de la amplitud de E_1 con la dosis se puede interpretar como una disminución en la probabilidad de encontrar zonas cristalinas con un tamaño mínimo, necesario para obtener una respuesta cristalina. Esta aproximación fue utilizada por *Aspnes et al* [37] para encontrar un tamaño mínimo de cristal, en su caso de ~ 1 nm, por el cual se podría obtener una respuesta cristalina, mientras que por debajo de este valor se obtendría una respuesta completamente amorfa en las características espectrales de ϵ_2 [37]. En el régimen de alta dosis de la fig. A.16 (c), se encuentra una pendiente más baja para $\Delta\epsilon_2$ que sugiere un tamaño de grano inferior a 1 nm. De esta forma, el espectro de la función dieléctrica medida por SE proporciona una mejor resolución respecto a otras técnicas ópticas, para estimar el tamaño de cristal necesario que contribuiría a las excitaciones ópticas.

A.4 Estudio estructural de la implantación iónica por TEM

Para obtener una mayor comprensión del daño a causa de la implantación iónica a altas dosis ($\geq 1 \times 10^{17}$ iones/cm²), se realizaron medidas de *XTEM* (sección transversal de *TEM*) en alta resolución (400 KV). Por otro lado, a fin de obtener información del *Ar* acumulado así como de su distribución y tamaños, se realizaron medidas de *STEM* junto con *EDX*. La preparación de las muestras para la obtención de imágenes por TEM en sección transversal se llevó a cabo mediante los métodos descritos en el capítulo 2. La caracterización por *XTEM* de las muestras irradiadas a alta dosis reveló la presencia de burbujas, lo que motivó a realizar una caracterización más exhaustiva acerca de la distribución y la composición de dichas cavidades a través de *STEM* y mapas elementales con *EDX*.

Como se ha podido comprobar, la implantación con iones energéticos en el rango de 30–200 keV bajo incidencia normal, no va asociado a un proceso de nanoestructuración en la superficie del Si. Sin embargo, resulta necesario el conocimiento de las propiedades de la microestructura en términos de aplicación al rendimiento de los dispositivos electrónicos, así como desde el punto de vista teórico es esencial conocer con exactitud la profundidad de amorfización para un mejor entendimiento de los procesos de relajación superficial. Aunque la técnica de *SE* se ha establecido como un método efectivo a la hora de caracterizar el daño inducido por la implantación, sería interesante también correlacionar dichas observaciones con cambios en la micro y nanoestructura del sólido en cuestión, a través de la caracterización por *XTEM*.

El estudio que se tratará a continuación se basa en el conocimiento de los siguientes aspectos, ya observados en los apartados anteriores: i) por un lado entender los cambios inducidos en la función dieléctrica ϵ_2 por la implantación a alta dosis, es decir cambios importantes en la amplitud del pico principal característico de la fase amorfa, desplazamiento de éste en energías, valores negativos de ϵ_2 en el rango de 1-2 eV, etc. ii) estudiar las variaciones en densidad a alta dosis y su correlación con la nanoestructura iii) y, por último, correlacionar la alta rugosidad (>10 nm) inducida por la irradiación a alta dosis con la nanoestructura de los primeros nanómetros desde la superficie ($\sim 30-50$ nm).

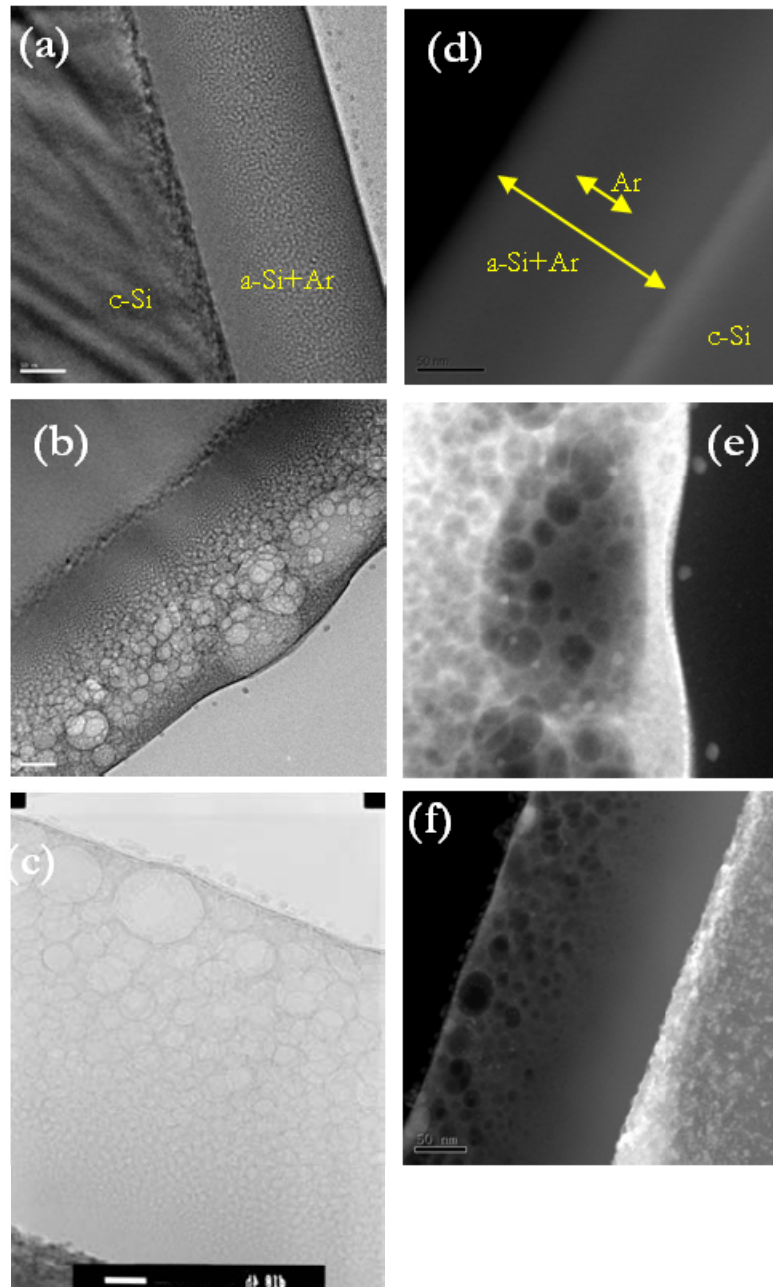


Figura A.17: Imágenes de XTEM y STEM (a)-(b)-(c) y (d)-(e)-(f) respectivamente de muestras de Si implantadas con Ar^+ uniformemente a dosis 1×10^{17} (a)-(d), 2.5×10^{17} (b)-(e) y $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (c)-(f). Todas las imágenes se encuentran a la misma escala de 50 nm.

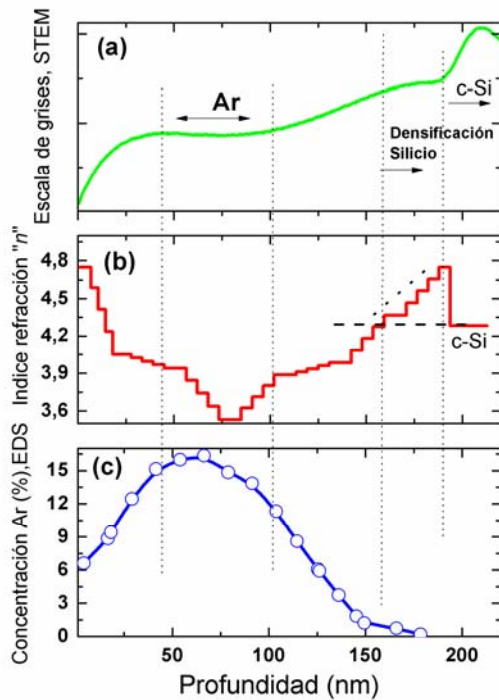


Figura A.18: (a) Perfil de la escala de grises obtenido de la imagen de STEM el cual está directamente relacionado con el gradiente de densidad observado en la capa de *a-Si*. (b) Perfil del índice de refracción obtenido de SE. (c) Concentración elemental de Ar en profundidad a partir de un mapa elemental de EDS. Todos ellos correspondientes a la dosis $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

El análisis de *XTEM* junto con la comparativa con el resto de técnicas (*SE*, *RBS/C* y *AFM*), en el rango de dosis 1×10^{17} - $5 \times 10^{17} \text{ iones/cm}^2$ por la implantación con iones pesados, se encuentra menos extendido en la literatura [38]. Los diversos estudios que se han encontrado tratan sobre otros aspectos como son: i) la transición de fase cristalino – amorfa por la implantación en el rango de baja dosis ($< 8 \times 10^{14} \text{ iones/cm}^2$) [4, 33, 39, 40], ii) efectos de “*blistering*”, abultamientos y/o cráteres que aparecen en la superficie por causa de la irradiación con iones ligeros (He^+ , H^+) a altas dosis y/o temperaturas [41-43], donde los efectos de erosión son despreciables iii) y la nanoestructuración de superficies por la irradiación con iones energéticos (60 keV) y ángulos fuera de la normal (60°) [2, 44].

En la figura A.17 (a) y (d), las imágenes de *XTEM* y *STEM* correspondientes a la dosis $1 \times 10^{17} \text{ iones/cm}^2$ no revelan la presencia de burbujas o cavidades a lo largo de toda la capa amorfa, esto quiere decir que o bien no existen burbujas o las burbujas poseen tamaños muy pequeños $< 2\text{-}3 \text{ nm}$ como para poder distinguirlas. Sin embargo, aunque los resultados de *SE* de la fig. A.15 muestran la necesidad de incluir huecos en el modelo aplicado, en una proporción de 5-45% respecto al *a-Si*, recordemos que estos “*voids*” son una manera artificial de variar la densidad del material. En la imagen de *STEM* (fig. A.17 (d)) se puede distinguir una zona con un contraste más oscuro (se indica en la misma imagen) aproximadamente en la mitad de la capa de *a-Si*, lo que corresponde a un material con una densidad más baja. Es

decir, en la capa de *a-Si* se puede distinguir un gradiente de densidad debido a la implantación del *Ar*, resultado que concuerda con las medidas de *SE*. De hecho, la profundidad a la que se encuentra esta banda, entre los $\sim 50 - 100 \text{ nm}$, se corresponde con el mínimo del perfil del índice de refracción de la fig. A.15 a la dosis $1 \times 10^{17} \text{ iones/cm}^2$, y con el máximo del perfil de *Ar* obtenido por *RBS/C* de la fig. A14 (b). Asimismo, el espesor amorfo visto por *XTEM* es cuantitativamente similar que los obtenidos por *SE* y *RBS/C*, $\sim 180 \text{ nm}$, si asumimos una densidad promedio similar a la del *c-Si* (2.32 g/cm^3). En cuanto a la morfología superficial, se puede ver la planitud o escasa rugosidad de la superficie similar a lo observado por *AFM*, donde la rugosidad fue $\sim 0.25 \text{ nm}$.

La figura A.18 muestra la correlación entre las diferentes técnicas para la cuantificación del perfil de *Ar* en profundidad a la dosis de $1 \times 10^{17} \text{ iones/cm}^2$. La figura A.18 (a) muestra el perfil de la escala de grises obtenida de la imagen correspondiente a *STEM*, y directamente relacionado con el gradiente de densidad observado en la capa amorfa. El aumento, inicialmente abrupto, se corresponde con la diferencia de intensidad entre el pegamento (zona oscura) y los primeros nanómetros de la superficie de *a-Si*. A continuación, se observa una banda o meseta (*plateau*) donde la intensidad de grises no sigue creciendo y que correspondería con la máxima concentración de *Ar* tal y como demuestra el mapa elemental de *EDX* para el *Ar* (fig. A.18 (c)). Además dicha banda se encuentra cerca del mínimo del índice de refracción obtenido por *SE* (fig. A.18 (b)). Por último, en la imagen de *STEM* (fig. A.17 (d)) se puede ver una banda brillante de $\sim 20 \text{ nm}$ de espesor, en la intercara amorfo-cristalina del silicio, que se correspondería con la franja oscura de la imagen de *XTEM* correspondiente (fig. A.17 (a)) y con el aumento en el índice de refracción n por encima del valor del *c-Si*. La observación de una franja más clara en *STEM* está asociada con un aumento en la densidad del material, al igual que ocurre con el valor de n por encima del *c-Si*. Mientras que la franja oscura de *XTEM* ocurre por una mayor cantidad de átomos en la dirección perpendicular de la imagen. A esta profundidad la ausencia de *Ar* es evidente (ver fig. A.18 (c)), por lo que esta banda se podría entender como un aumento del número de átomos de Si desplazados a la intercara con el cristalino y actuando ésta como pantalla para el frenado de los átomos, lo que provocaría una mayor densidad de éstos en sus cercanías [4].

Según aumenta la dosis de implantación iónica por encima $> 1 \times 10^{17} \text{ iones/cm}^2$, las imágenes de *XTEM* y *TEM* (fig. A.17) muestran la presencia de burbujas en un

amplio espectro de tamaños, pero con un mismo denominador común: las burbujas de mayor tamaño se encuentran en las cercanías de la superficie disminuyendo hacia el interior de la capa de *a-Si* [45]. Aunque la formación de burbujas por la irradiación a alta dosis, inclusive a altas temperaturas, ya ha sido reportada por otros grupos [43, 46], no se han encontrado estudios de correlación entre las diferentes técnicas (*SE* y *XTEM*) que ayuden por un lado a entender las diferencias estructurales en la función dieléctrica ϵ de *SE*, como a establecer un protocolo de selección para predecir qué muestras presentan burbujas y cuáles no. Esto se puede derivar del perfil de “ n ” obtenido por *SE*.

El análisis y la comparación a través de las distintas técnicas (*SE*, *STEM* y *EDS*) se realizará igualmente sobre la muestra que presenta una mayor dosis 5×10^{17} iones/cm². Esta comparativa, en la muestra con presencia de burbujas, se puede seguir en la figura A.19. El perfil obtenido por *STEM* (fig. A.19 (a)), en los primeros nanómetros, muestra una mayor intensidad en la escala de grises, que indicaría la existencia de un material más denso justo en los primeros ~ 10 nm de la superficie. A continuación sufre una bajada en la intensidad de grises en aquella región donde las burbujas están presentes, dando lugar a mínimos locales por el aumento del tamaño de las burbujas a esa profundidad. Esta región coincide con el mínimo absoluto del índice de refracción en *SE* (fig. A.19 (b)) y el máximo de concentración de *Ar* por *EDX* (fig. A.19 (c)). A continuación, la intensidad de grises aumenta monótonamente con la profundidad. Esto puede deberse tanto a un aumento en la densidad de *a-Si*, por la menor concentración de *Ar* según se desplaza hacia el interior, como por un aumento del espesor en la dirección transversal, por condiciones intrínsecas a la preparación de las muestras para *XTEM*. Sin embargo, el aumento de n en la fig. A.19-(b) por encima del valor correspondiente al *c-Si*, sugiere un aumento en la densidad del *a-Si* y está apoyado por la observación de un “codo” en la intensidad de grises de *STEM* a la misma profundidad. Finalizaremos indicando que el aumento abrupto en el perfil de *STEM* (fig. A.19 (a)), al igual que ocurría para la dosis 1×10^{17} iones/cm², está asociado con la región del Si cristalino del sustrato, ya que éste siempre presenta una densidad mayor que la correspondiente para el *a-Si*.

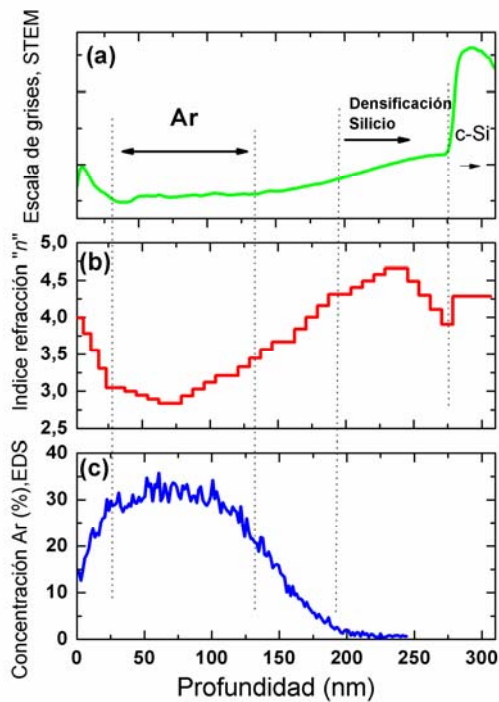


Figura A.19: (a) Perfil de la intensidad de grises obtenido de la imagen de STEM el cual está directamente relacionado con el gradiente de densidad observado en la capa de *a*-Si. (b) Perfil del índice de refracción obtenido de SE. (c) Concentración elemental de Ar en profundidad a partir de un mapa elemental de EDS. Todos ellos correspondientes a la dosis $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

A partir de las imágenes de *XTEM* y *STEM* se puede realizar un estudio de la distribución de tamaños de las burbujas presentes en profundidad, a fin de correlacionar posteriormente con el perfil del índice de refracción por *SE*, directamente relacionado con la densidad del material. Sin embargo, es difícil determinar la densidad de burbujas en profundidad a partir de las imágenes de *XTEM*, porque no se puede garantizar el tener un espesor constante subcapa a subcapa a través de la región transversal a las burbujas que permita su cuantificación. Nótese que la imagen de *XTEM* nos da la proyección de la transmisión de electrones a través de un cierto espesor. En las imágenes de *XTEM* se puede ver como todas las burbujas poseen un borde más oscuro que la cavidad interior, esto se debe a que en el borde se concentra un mayor número de átomos de Si en la dirección transversal de la imagen. Este mismo efecto se puede ver igualmente en la intercara que separa la fase cristalino-amorfa. Este resultado se confirma a través de *STEM*, donde la observación de zonas más brillantes (la superficie, el borde de las burbujas y la intercara *a-c*) están asociadas con un aumento de la densidad del material. Es decir, primeramente la implantación de Ar ocurriría a una profundidad proporcional a la energía del ion, región donde comenzaría la transición de fase cristalino-amorfo a baja dosis ($4 \times 10^{14} - 8 \times 10^{14} \text{ iones/cm}^2$); a continuación se produciría una amorfización completa de la capa de *a*-Si por la irradiación a alta dosis ($> 1 \times 10^{17} \text{ iones/cm}^2$) y la formación de burbujas ocurriría por la acumulación de Ar a esa profundidad (fenómeno *Ostwald ripening*

[47]). Aunque resulta imposible, tal y como se ha dicho, una caracterización cuantitativa de la densidad volumétrica de burbujas en las imágenes de *XTEM* y *STEM*, se puede realizar un estudio de la distribución de tamaños ya que éstos serán indicativos del volumen ocupado por el *Ar* (fig. A.20). Asimismo, se puede correlacionar el tamaño de burbujas con el valor de n a cada profundidad y establecer cuál debe ser el tamaño promedio de las burbujas en la muestra correspondiente a la dosis 1×10^{17} iones/cm². Esto se realizará estudiando la distribución de tamaños a la profundidad en la que se obtiene el valor del mínimo en n para la dosis 1×10^{17} iones/cm² en las muestras con presencia de burbujas ($> 1 \times 10^{17}$ iones/cm²). Es decir, el mínimo de n en ~ 3.5 para la dosis 1×10^{17} iones/cm² (línea verde fig. A.15) ocurre a una profundidad de ~ 80 nm, valor que se corresponde con una profundidad de ~ 140 nm para las dosis 2.5×10^{17} y 5×10^{17} iones/cm². Las burbujas presentan tamaños $< 2-3$ nm, lo que explicaría que fueran indistinguibles para la muestra con una dosis de 1×10^{17} iones/cm².

La figura A.20 representa el tamaño promedio de las burbujas a cuatro profundidades distintas, y obtenido a través de distintas imágenes de *XTEM* y *STEM* para cada dosis. Para ello, se ha dividido en cuatro regiones el espesor total de *a-Si*. La muestra para dosis 2.5×10^{17} iones/cm² presenta las burbujas con mayor tamaño y desplazadas ligeramente hacia el interior, que si la comparamos con la muestra a mayor dosis (5×10^{17} iones/cm²) donde las burbujas tienen una alta densidad cerca de la superficie. El perfil de los tamaños de las burbujas se encuentra desplazado hacia la superficie para la dosis más alta, similar al encontrado para n por *SE* en la fig. A.15 (comparar perfiles azul y morado).

Se han encontrado estudios de presencia de burbujas de *Ar* en la fase amorfa del silicio después de la implantación con iones energéticos ($30-45$ keV) y dosis moderadas $10^{15} - 10^{16}$ iones/cm² [24, 48], donde el espesor de *a-Si* es más pequeño que el obtenido en nuestros experimentos. Pero cuando la energía de implantación empleada es mayor, es necesario dosis altas para la formación de burbujas, resultado similar al encontrado por *Chini et al* [3] para la implantación con *Ar* a incidencia normal, obteniendo una densidad de burbujas entre $\sim 5 - 11 \times 10^{11}$ cm⁻².

Para finalizar este anexo, veremos también que existe una buena correlación en la morfología superficial a través de las técnicas de *AFM* y *XTEM*. La figura A.21 muestra las imágenes de *XTEM* y *AFM*, para la dosis 2.5×10^{17} iones/cm². La imagen A.21 (a) muestra el perfil de la superficie de *XTEM* que nos permitirá cuantificar y

relacionar la rugosidad vista por esta técnica con la analizada por *AFM* ($w \sim 10 \text{ nm}$). Esto se ha llevado a cabo recorriendo el perfil de alturas de la superficie vista por *XTEM* y calculando posteriormente la rugosidad. La rugosidad obtenida por *XTEM* ha resultado $\sim 6.5 \text{ nm}$, similar a la de *AFM*. Asimismo, en la figura A.21 (c) de *XTEM* se observa la ruptura de una burbuja en la superficie, con un tamaño del poro de $135 \text{ nm} \times 120 \text{ nm}$ (*anchura* \times *profundidad*), que nos permite comparar con el tamaño de los poros observados en la imagen de *AFM*, $\sim 130 \text{ nm} \times 65 \text{ nm}$ (fig. A.21 (b)). Aunque la profundidad del poro de *AFM* podría encontrarse subestimada por efectos de convolución punta-muestra, estos resultados muestran el buen acuerdo existente entre las técnicas de *AFM* y *XTEM*.

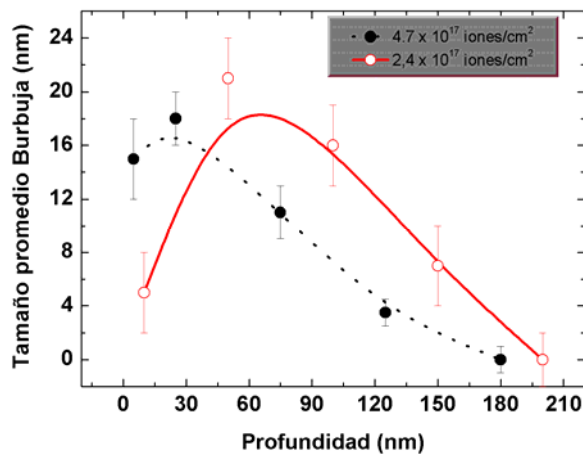


Figura A.20: Estudio del tamaño promedio de burbujas en función de la profundidad, extraído de las imágenes de *XTEM* de la fig. A.17 para las dosis $\sim 2.5 \times 10^{17}$ y $\sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

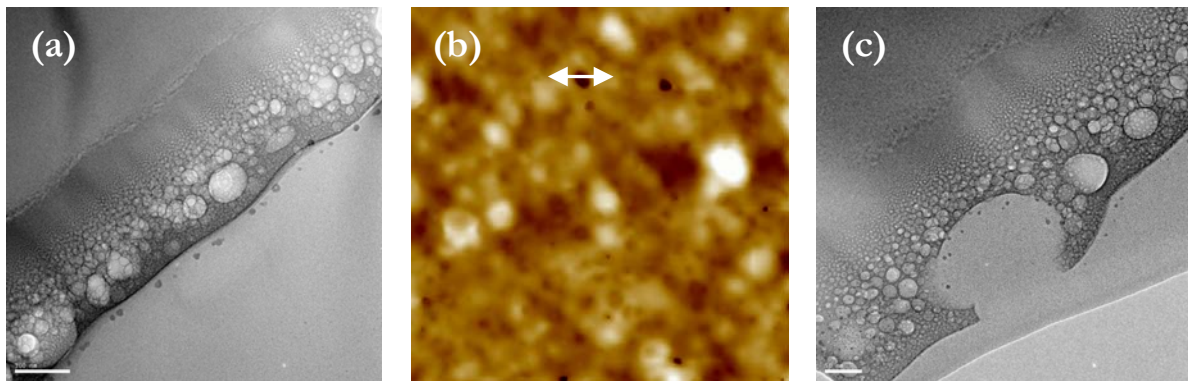


Figura A.21: Estudio comparativo de la morfología, entre *XTEM* y *AFM*, para evaluar la rugosidad obtenida de la imagen de *XTEM* (a) con la rugosidad de *AFM* (b). Asimismo se compara el tamaño de los agujeros observados en la superficie de *Si* entre las imágenes (b) y (c) para *AFM* y *XTEM* respectivamente.

A.5 Conclusiones

Para finalizar, se resumen los resultados más importantes encontrados para el estudio del daño inducido por la irradiación con iones en el rango de media energía. En este anexo, además de combinar el empleo de diversas técnicas de caracterización morfológica (*AFM*), composicional (*RBS/C*) y estructural (*SE*, *XTEM* y *STEM*) para el estudio completo de las modificaciones y el daño inducido por la irradiación iónica en superficies de Si, se han establecido correlaciones entre ellas demostrando el buen acuerdo de los resultados.

➤ Estudio del daño en función de la energía:

- A energías de implantación $< 55 \text{ keV}$ y dosis $1 \times 10^{17} \text{ iones/cm}^2$, se produce un aumento de la cantidad de *Ar* acumulada en la superficie dando lugar a un aumento de su rugosidad superficial.
- La densidad de silicio amorfo (calculada a través del análisis de *RBS/C* junto con *SE*) muestra un aumento con la energía de implantación. Esto se corresponde a su vez con un aumento del *band gap* óptico calculado a partir de la relación de *Davis-Mott*. Los resultados obtenidos, para el *gap* óptico y densidad, se corresponden con los encontrados en la literatura para el silicio amorfo obtenido por diferentes métodos de preparación (implantación, evaporación, etc.) [21].

➤ Estudio del daño en función de la dosis:

- Según aumenta la dosis de implantación iónica ($> 1 \times 10^{17} \text{ iones/cm}^2$), i.e. la cantidad de *Ar* acumulada, se produce la disminución de la densidad de a-Si, así como un aumento en la rugosidad superficial. La función dieléctrica por *SE* permite observar una transición de fase cristalino-amorfa para dosis $> 1 \times 10^{15} \text{ iones/cm}^2$.
- Durante la caracterización estructural por *XTEM* y *STEM* se ha observado la formación de burbujas de distintos tamaños en la capa de a-Si para dosis $> 1 \times 10^{17} \text{ iones/cm}^2$. La correlación de la densidad de burbujas obtenida por *STEM* con la cantidad de *Ar* acumulado por *EDX* y las variaciones en el índice de refracción *n* del Si por *SE* muestra el buen acuerdo cualitativo entre las diferentes técnicas.

A.6 Referencias

- [1] R. Cuerno and A.L. Barabasi, "Dynamic scaling of ion-sputtered surfaces", *Physical Review Letters*, **74** (23), 1995, p:4746
- [2] T.K. Chini, D.P. Datta, S. Facsko and A. Mucklich, "Room temperature photoluminescence from the amorphous Si structure generated under keV Ar-ion-induced surface rippling condition", *Applied Physics Letters*, **92** (10), 2008,
- [3] T.K. Chini, F. Okuyama, M. Tanemura and K. Nordlund, "Structural investigation of keV Ar-ion-induced surface ripples in Si by cross-sectional transmission electron microscopy", *Physical Review B*, **67** (20), 2003,
- [4] A. Claverie, C. Vieu, J. Faure and J. Beauvillain, "Cross-sectional high-resolution electron-microscopy investigation of argon-ion implantation-induced amorphization of silicon", *Journal of Applied Physics*, **64** (9), 1988, p:4415
- [5] P. Petrik, T. Lohner, M. Fried, N.Q. Khanh, O. Polgar and J. Gyulai, "Comparative study of ion implantation caused damage depth profiles in polycrystalline and single crystalline silicon studied by spectroscopic ellipsometry and Rutherford backscattering spectrometry", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **147** (1-4), 1999, p:84
- [6] S. Adachi, T. Matsumura and T. Suzuki, "Optical-properties of ion-implanted si layers studied by spectroscopic ellipsometry", *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, **33** (4A), 1994, p:1931
- [7] M. Fried, T. Lohner, W.A.M. Aarnink, L.J. Hanekamp and A. Vansilfhout, "Nondestructive determination of damage depth profiles in ion-implanted semiconductors by spectroscopic ellipsometry using different optical-models", *Journal of Applied Physics*, **71** (6), 1992, p:2835
- [8] C.S. Madi, H.B. George and M.J. Aziz, "Linear stability and instability patterns in ion-sputtered silicon", *Journal of Physics-Condensed Matter*, **21** (22), 2009,
- [9] J.L. Buckner, D.J. Vitkavage, E.A. Irene and T.M. Mayer, "Optical-model for the ellipsometric characterization of low-energy ion-beam damage in single-crystal silicon", *Journal of the Electrochemical Society*, **133** (8), 1986, p:1729
- [10] P. Sigmund and K.B. Winterbon, "Energy-loss spectrum of swift charged-particles penetrating a layer of material", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **12** (1), 1985, p:1
- [11] A.H. Albayati, K.G. Orrmanrossiter, R. Badheka and D.G. Armour, "radiation-damage in silicon (001) due to low-energy (60-510 eV) argon ion-bombardment", *Surface Science*, **237** (1-3), 1990, p:213
- [12] J.L. Buckner, D.J. Vitkavage and E.A. Irene, "Ellipsometric and rutherford backscattering characterization of low-energy hydrogen-bombarded, helium-bombarded, neon-bombarded, and argon-bombarded silicon", *Journal of Applied Physics*, **63** (11), 1988, p:5288
- [13] I.N. Koprinarov, U. MullerJahreis, P. Thiele, M. Bouafia and A. Seghir, "Critical energy densities for amorphization in Ar-ion implanted silicon at low energies", *Physics Letters A*, **227** (3-4), 1997, p:241
- [14] W. Bock, H. Gnaser and H. Oechsner, "Modification of crystalline semiconductor surfaces by low-energy ar+ bombardment - si(111) and ge(100)", *Surface Science*, **282** (3), 1993, p:333
- [15] E. Kotai, "RBX, computer methods for analysis and simulation of RBS and ERDA spectra", *Application of Accelerators in Research and Industry - Proceedings of the Fourteenth International Conference, Pts 1 and 2*, (392), 1997, p:631
- [16] H. Mori, S. Adachi and M. Takahashi, "Optical properties of self-ion-implanted Si(100) studied by spectroscopic ellipsometry", *Journal of Applied Physics*, **90** (1), 2001, p:87

- [17] L.F. Bakhturova, V.V. Bakovets, I.P. Dolgovesova and B.M. Ayupov, "Layer-by-layer investigation of ion-implanted silicon by methods of ellipsometry and selective wetting", *Semiconductors*, **27** (4), 1993, p:327
- [18] E. Lioudakis, C. Christofides and A. Othonos, "Optical and structural properties of implanted Si wafers: the effects of implantation energy and subsequent isochronal annealing temperature", *Semiconductor Science and Technology*, **21** (8), 2006, p:1059
- [19] M.F. Galyautdinov, N.V. Kurbatova, E.Y. Buinova, E.I. Shtyrkov and A.A. Burkaraev, "Study of porous silicon obtained by krypton ion implantation and laser annealing", *Semiconductors*, **31** (9), 1997, p:970
- [20] M.H. Brodsky, M.A. Frisch, J.F. Ziegler and W.A. Lanford, "Quantitative-analysis of hydrogen in glow-discharge amorphous silicon", *Applied Physics Letters*, **30** (11), 1977, p:561
- [21] M.H. Brodsky, D. Kaplan and J.F. Ziegler, "Densities of amorphous si films by nuclear backscattering", *Applied Physics Letters*, **21** (7), 1972, p:305
- [22] S.I. Tan, B.S. Berry and B.L. Crowder, "Elastic and anelastic behavior of ion-implanted silicon", *Applied Physics Letters*, **20** (2), 1972, p:88
- [23] E.A. Davis and N.F. Mott, "Conduction in non-crystalline systems .5. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors", *Philosophical Magazine*, **22** (179), 1970, p:903
- [24] U. Bangert, P.J. Goodhew, C. Jeynes and I.H. Wilson, "Low-energy (2-5 keV) argon damage in silicon", *Journal of Physics D-Applied Physics*, **19** (4), 1986, p:589
- [25] M. Fried, T. Lohner, O. Polgar, P. Petrik, E. Vazsonyi, I. Barsony, J.P. Piel and J.L. Stehle, "Characterization of different porous silicon structures by spectroscopic ellipsometry", *Thin Solid Films*, **276** (1-2), 1996, p:223
- [26] W. Futako, K. Yoshino, C.M. Fortmann and I. Shimizu, "Wide band gap amorphous silicon thin films prepared by chemical annealing", *Journal of Applied Physics*, **85** (2), 1999, p:812
- [27] H.G. Tompkins, "A user's guide to ellipsometry", *Academic Boston*, 1993,
- [28] H.G. Tompkins and W.A. McGahan, "Spectroscopy Ellipsometry and Reflectometry", *Wiley-Interscience, New York*, 1999,
- [29] S. Adachi, "Optical properties of crystalline and amorphous semiconductors: materials and fundamental principles", *Kluwer, Academic Boston*, 1999,
- [30] S. Adachi, H. Mori and M. Takahashi, "Model-dielectric-function analysis of ion-implanted Si(100) wafers", *Journal of Applied Physics*, **93** (1), 2003, p:115
- [31] D. Courboin, A. Grouillet and E. Andre, "Surface-roughness of ion-implanted [100]silicon studied by atomic-force microscopy", *Surface Science*, **342** (1-3), 1995, p:L1111
- [32] K. Tsunoda, S. Adachi and M. Takahashi, "Spectroscopic ellipsometry study of ion-implanted Si(100) wafers", *Journal of Applied Physics*, **91** (5), 2002, p:2936
- [33] P.K. Giri, S. Tripurasundari, G. Raghavan, B.K. Panigrahi, P. Magudapathy, K.G.M. Nair and A.K. Tyagi, "Crystalline to amorphous transition and band structure evolution in ion-damaged silicon studied by spectroscopic ellipsometry", *Journal of Applied Physics*, **90** (2), 2001, p:659
- [34] M. Fried, T. Lohner, W.A.M. Aarnink, L.J. Hanekamp and A. Vansilfhout, "Determination of complex dielectric functions of ion-implanted and implanted-annealed amorphous-silicon by spectroscopic ellipsometry", *Journal of Applied Physics*, **71** (10), 1992, p:5260
- [35] T. Lohner, M. Fried, N.Q. Khanh, P. Petrik, H. Wormeester and M.A. El-Sherbiny, "Comparative study of ion implantation caused anomalous surface damage in silicon studied by spectroscopic ellipsometry and Rutherford backscattering spectrometry", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **147** (1-4), 1999, p:90

- [36] D. Gracin, K. Juraic and I. Bogdanovic-Radovic, "Estimation of amorphous silicon thin film density by optical methods", *Vacuum*, **80** (1-3), 2005, p:146
- [37] D.E. Aspnes, S.M. Kelso, C.G. Olson and D.W. Lynch, "Direct determination of sizes of excitations from optical measurements on ion-implanted GaAs", *Physical Review Letters*, **48** (26), 1982, p:1863
- [38] K. Wittmaack and W. Wach, "Blistering effects in argon-bombarded silicon", *Applied Physics Letters*, **32** (9), 1978, p:532
- [39] J.H. Evans, R.E. Galindo and A. van Veen, "A description of bubble growth and gas release during thermal annealing of helium implanted copper", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **217** (2), 2004, p:276
- [40] R.E. Galindo, A. van Veen, J.H. Evans, H. Schut and J.T.M. de Hosson, "Protrusion formation and surface porosity development on thermally annealed helium implanted copper", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **217** (2), 2004, p:262
- [41] A. Fried, P. Petrik, T. Lohner, N.Q. Khanh, O. Polgar and J. Gyulai, "Dose-dependence of ion implantation-caused damage in silicon measured by ellipsometry and backscattering spectrometry", *Thin Solid Films*, **455**, 2004, p:404
- [42] A. Giguere, N. Desrosiers and B. Terreault, "Blistering effects of low energy hydrogen and helium ions implanted in GaAs(100) crystals", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **242** (1-2), 2006, p:620
- [43] P. Petrik, M. Fried, T. Lohner, O. Polgar, J. Gyulai, F. Cayrel and D. Alquier, "Optical models for cavity profiles in high-dose helium-implanted and annealed silicon measured by ellipsometry", *Journal of Applied Physics*, **97** (12), 2005,
- [44] D.P. Datta and T.K. Chini, "Spatial distribution of Ar on the Ar-ion-induced rippled surface of Si", *Physical Review B*, **71** (23), 2005,
- [45] L.A. Marques, J.E. Rubio, M. Jaraiz, L.A. Bailon and J.J. Barbolla, "Dose effects on amorphous silicon sputtering by argon ions: A molecular dynamics simulation", *Journal of Applied Physics*, **81** (3), 1997, p:1488
- [46] D.I. Tetelbaum and A.I. Gerasimov, "On the high-dose effect in the case of ion implantation of silicon", *Semiconductors*, **38** (11), 2004, p:1260
- [47] R.E. Galindo, A. van Veen, J.H. Evans, H. Schut and J.T.M. de Hosson, "A modified blister test to study the adhesion of thin coatings based on local helium ion implantation", *Thin Solid Films*, **471** (1-2), 2005, p:170
- [48] P. Revesz, M. Wittmer, J. Roth and J.W. Mayer, "Epitaxial regrowth of Ar-implanted amorphous silicon", *Journal of Applied Physics*, **49** (10), 1978, p:5199

ANEXO B

Modelos de erosión iónica

B.1 Introducción

En este anexo se abordarán los modelos más importantes desarrollados hasta la fecha para describir la formación y evolución de las patrones inducidos por *IBS*. Estos modelos se pueden dividir en continuos y discretos. En los modelos discretos se trata el problema desde un punto de vista microscópico, es decir, se tiene en cuenta tanto la estructura atómica como cristalina para la evolución morfológica de una superficie [1, 2]. Sin embargo, estos modelos discretos, basados en simulaciones de dinámica molecular (*MD*) y Monte Carlo (*MC*), no pueden alcanzar escalas espaciales y temporales de varios órdenes de magnitud mayores que las involucradas en los procesos de erosión o difusión superficial. Por el contrario, en los modelos continuos se describe la evolución morfológica de la altura de la superficie mediante una función continua, sin tener en cuenta la estructura atómica de la superficie. Por lo tanto, estos modelos son válidos sólo para materiales amorfos. Para describir la evolución temporal de una superficie, desde un punto de vista mesoscópico, se utilizan ecuaciones en derivadas parciales de la altura $h(x,y,t)$ [3-6]. Estos modelos fueron desarrollados originalmente para describir la evolución de las intercaras rugosas y las topografías fractales. Se puede afirmar que los modelos continuos se han impuesto sobre los discretos para la descripción de la evolución de las morfologías superficiales originadas por la erosión iónica, ofreciendo predicciones cuantitativas sobre su evolución temporal y sobre las propiedades de escala de la evolución de las estructuras que,

eventualmente, dan lugar a nanopatrones superficiales. La evolución morfológica de una superficie durante *IBS* suele ser el resultado de procesos complejos que tienen lugar en la superficie y en las regiones cercanas a ésta. En los modelos continuos, se pueden encontrar principalmente dos mecanismos competitivos: i) la dependencia del ritmo de erosión con la curvatura local de la superficie, dando lugar a una superficie rugosa con el tiempo y ii) procesos de relajación superficial que suavizan dicha superficie. Estos procesos de relajación pueden ser de diferente origen: procesos de difusión activados térmicamente y procesos de origen erosivo (inducidos por el haz de iones incidente). También puede haber procesos adicionales que pueden influir en la evolución morfológica como son la re-deposición del material y el transporte de material en la capa amorfa comportándose como un fluido viscoso.

B.2 Modelos Continuos

Estos modelos describen la evolución temporal de la altura de la superficie, mediante una variable continua $h(\mathbf{r}, t)$, donde \mathbf{r} es la posición en el sustrato y t es el tiempo. Estos modelos aplican la teoría SOS (*Solid-on-Solid*), es decir, existe un perfecto empaquetamiento de los átomos por debajo de la altura h . La idea es encontrar una ecuación del tipo:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = F(h, \mathbf{r}, t) + v_0 + \eta(\mathbf{r}, t) \quad (\text{B.1})$$

que describa la dinámica de la superficie. Donde v_0 representa la velocidad de erosión de la superficie por el flujo incidente de partículas energéticas y $\eta(\mathbf{r}, t)$ son las fluctuaciones locales, descorrelacionadas en tiempo y espacio, es decir, un ruido blanco.

La forma de F la determina los tipos de mecanismos considerados. Si suponemos que el proceso es isótropo en el sustrato y no depende de donde pongamos el origen $h = 0$, la ecuación (B.1) no puede incluir términos que dependan de h^n ó \mathbf{r}^n para ningún n .

Por ejemplo, podemos tener un proceso de relajación superficial donde los cambios locales en la altura se deben a la existencia de una corriente microscópica

de material $j(\mathbf{r}, t)$ a lo largo de la superficie distinta de cero, y como el número de partículas debe permanecer constante, se puede expresar la variación en la altura local mediante la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\nabla j(\mathbf{r}, t) \quad (\text{B.2})$$

Por otro lado, podemos suponer que la corriente de material a lo largo de la superficie se debe a diferencias en un potencial químico local $\zeta(\mathbf{r}, t)$: $j(\mathbf{r}, t) \propto -\nabla \zeta(\mathbf{r}, t)$ que tiende a aplanar la intercara. El potencial químico depende del proceso de difusión del átomo a nivel microscópico y, en particular, del número de enlaces con los vecinos, de manera que el átomo se difundirá hacia posiciones que tengan mayor número de enlaces. De manera geométrica, las posiciones que tienen mayor número de enlaces son aquéllas en las que la curvatura es mayor y positiva (mínimos locales). La aproximación más simple es hacer $\zeta \propto -1/R$ donde R es el radio de curvatura local de la superficie. Aproximando la curvatura para pendientes pequeñas obtenemos: $\zeta \propto -\nabla^2 h$, que combinado con la ecuación B.2 resulta: $\frac{\partial h}{\partial t} = -B\nabla^4 h$.

Este término de relajación superficial incluye, generalmente, dos mecanismos de difusión: de origen térmico y de origen erosivo. En ausencia de la difusión superficial inducida por el bombardeo iónico cuando el flujo de iones es bajo, es la difusión térmica mediante la constante de difusión $B_T = B_0 \exp\left[-\frac{E_d}{k_B T}\right]$ la que rige la evolución de la altura de la superficie según la ecuación $\frac{\partial h}{\partial t} = -B_T \nabla^4 h$. Aquí E_d es la energía de activación para la difusión superficial y T la temperatura.

Sin embargo, durante el bombardeo iónico la erosión puede dar lugar también a un mecanismo físico de difusión superficial (ESD) [7], activado principalmente para el caso de bajas temperaturas y flujos altos. Es decir, la energía depositada por un ión en un punto de la superficie da lugar a que los átomos de la superficie rompan sus enlaces y el átomo en cuestión pueda eliminarse o difundirse a lo largo de ella. De esta forma, en un caso general, el coeficiente de difusión B proviene de dos contribuciones: $B = B^I + B_0 \exp\left[-\frac{E_d}{k_B T}\right]$.

En el proceso de erosión, un átomo será desorbido con mayor facilidad si el número de enlaces que se deben romper es menor. Como el número de enlaces depende de la curvatura, el número de átomos que abandona la superficie n_0 por unidad de tiempo será proporcional a $1/R$, y a primer orden, tendremos $n_0 \propto -\nabla^2 h$.

Las predicciones anteriores, dan lugar a ecuaciones lineales que pueden resolverse de forma analítica completa. Sin embargo, existen situaciones en las que los términos no lineales comienzan a ser relevantes. Este es el caso de la conocida ecuación de *Kardar-Parisi-Zhang* (KPZ) [8], donde determinados sistemas de crecimiento manifiestan la tendencia a crecer localmente con una velocidad constante a lo largo de la dirección normal a la superficie, característica que se conoce como *crecimiento lateral*. Por lo que, después de romperse la simetría de inversión en la altura de crecimiento, aparecen términos de la forma $(\nabla h)^{2n}$. Es decir, la inclusión de este nuevo término implica que se deposite menos material en aquellos puntos donde la pendiente es pequeña, lo que provoca este crecimiento lateral. En las ecuaciones no lineales, que veremos a continuación, este término representa la dependencia del ritmo de erosión con la pendiente de la superficie, dando lugar a la saturación de la rugosidad superficial del sistema. En la figura B.1 se observa el efecto de este término en la evolución de una superficie que muestra un perfil inicial sinusoidal.

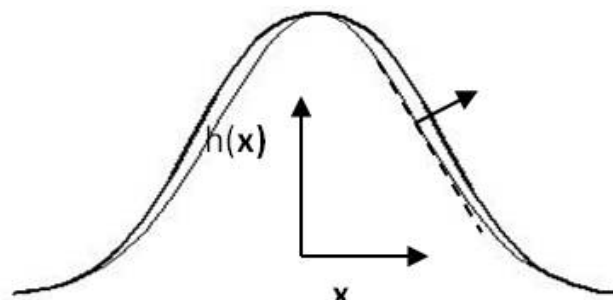


Figura B.1: Efecto del crecimiento lateral a lo largo de la normal a la superficie, observado en la KPZ, donde el trazo grueso representa la morfología final. Se puede ver como en el máximo no existe crecimiento por ser la pendiente cero en ese punto.

B.3 Teoría de erosión iónica de Sigmund

El proceso de erosión por un haz de iones depende de varios parámetros como pueden ser la naturaleza del blanco, el tipo de ión, la energía de éstos, el ángulo de incidencia, el flujo iónico y la dosis total. Una de las magnitudes que primeramente fue investigada para cuantificar la interacción ión-sólido es el promedio de átomos que han sido erosionados por cada ión incidente (definida como tasa o rendimiento de erosión, representada por la letra Y). Una de las teorías de mayor éxito fue la que apuntaba a que los átomos eyectados son aquellos átomos superficiales que reciben una cantidad de momento y energía suficientes como para romper sus enlaces [9, 10]. Según esta teoría, los iones incidentes perderían su energía cinética debido a las colisiones con los átomos del blanco y éstos, a su vez, provocarían el desplazamiento de átomos vecinos a través de nuevas colisiones generando así lo que se denomina como cascada de colisiones.

La teoría de erosión desarrollada por *Sigmund* [9] considera una serie de cascadas de colisiones aleatorias y deduce una expresión para el rendimiento o tasa de erosión (Y) suponiendo que el depósito de energía del ión se distribuye en el sólido siguiendo una distribución gaussiana. Se desprecian, por tanto, los efectos de canalización, considerando únicamente materiales amorfos. Concretamente, la energía depositada por unidad de volumen en un punto O de la superficie debida al impacto de un ión con energía cinética E en un punto $r' = (x', y', z')$ de ésta (ver figura B.2) viene dada por la expresión:

$$\varepsilon_s(r') = EN_s e^{-\frac{x'^2+y'^2}{2\mu^2}} e^{-\frac{(z'+\alpha)^2}{2\alpha^2}} \quad (\text{B.3})$$

Siendo N_s la constante de normalización de valor $N_s = [(2\pi)^{3/2}\alpha\mu^2]^{-1}$. El origen del sistema de coordenadas (x', y', z') está situado en O y se ha definido la dirección \hat{z}' en la dirección del haz incidente (ver figura B.2). El plano $x'y'$ se define perpendicular a \hat{z}' . La anchura longitudinal de la distribución viene dada por α , mientras que la anchura transversal se representa por μ . Esto significa que la energía se distribuye de forma isótropa en el plano $x'y'$. El punto donde el

depósito de energía es máximo se encuentra a una distancia a de la superficie en la dirección $-z'$ del impacto. Para regímenes intermedios de energías (10-1000 keV) a se considera proporcional a E . Las desviaciones de esta distribución gaussiana ocurren principalmente cuando la masa del ión es mayor que la del sustrato o cuando se producen efectos de canalización debido a la estructura cristalina del blanco.

La distribución gaussiana propuesta por *Sigmund* (B.3) describe correctamente el depósito de energía para materiales amorfos y cristalinos, sin embargo los resultados obtenidos por *Feix et al.* [11] mediante la aproximación de colisiones binarias para iones de Ar^+ a 5 keV incidiendo sobre un sustrato cristalino de $Cu(001)$ ponen de manifiesto una distribución de energía diferente. En este trabajo se encuentra que en las cercanías del eje de la trayectoria inicial del ión la densidad de energía depositada tiende a cero. Es decir, se obtienen dos importantes diferencias respecto a la distribución de *Sigmund*: i) el depósito de energía decae exponencialmente (y por tanto más lentamente) cuando nos alejamos en el plano perpendicular a la trayectoria del ión; y ii) la energía depositada a lo largo de dicha trayectoria es nula.

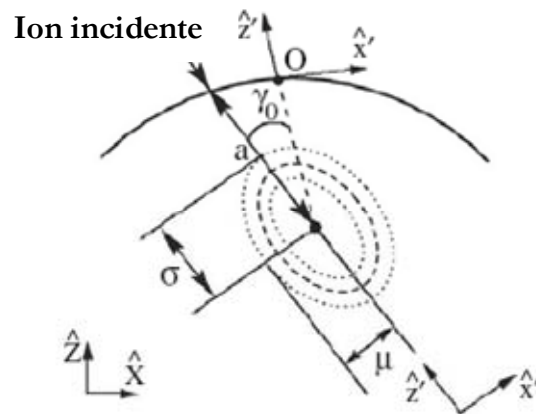


Figura B.2: Distribución de la energía depositada debido al impacto de un ión en el sustrato según la teoría de *Sigmund*. Las anchuras longitudinal y transversal de la gaussiana son α y μ , respectivamente. Se presenta también un esquema de los ejes de coordenadas. Tomada de *Makeev, Cuerno y Barabási* (2002) [12].

En general, hasta el estudio de *Sigmund* [10] la mayoría de las teorías sobre erosión suponían que el rendimiento de erosión era independiente de la geometría local de la superficie, despreciando las posibles in-homogeneidades que ésta pudiera presentar. Sin embargo, fue el mismo *Sigmund* quien, en 1973, puso de manifiesto que la topografía de la superficie influye en la magnitud de la tasa de erosión [10]. A través de una descripción analítica que describe el incremento del rendimiento para geometrías diferentes a la morfología plana, propuso que la velocidad de erosión en un punto O de la superficie es proporcional a la cantidad de energía depositada en ese punto por los iones. De esta forma, el ritmo de erosión $v(O)$ en un punto O , depende de la distribución de energía con una anchura comparable a a de todos los iones en una región en torno a O . Bajo estas hipótesis, la expresión matemática que determina la cantidad de volumen por unidad de tiempo que se erosiona en O , viene dada por:

$$v(O) = \Lambda \int_R \Phi(r') \varepsilon_s(r') dR \quad (\text{B.4})$$

Donde Λ es una constante que caracteriza al material y depende de la densidad atómica del blanco n_s , de la energía atómica de enlace en la superficie U y de una constante C proporcional al cuadrado del radio efectivo del potencial de interacción. El término $\Phi(r')$ representa el número de iones por unidad de área y unidad de tiempo que llegan a la superficie, corregido por las variaciones de la curvatura local en la superficie [10].

Si la superficie no es completamente plana, la distribución de energía depositada depende de la forma de la curvatura local de la superficie dando lugar a variaciones en la tasa de erosión (Y) y la velocidad de ésta. Es más, como se mostrará a continuación, la erosión iónica de una superficie rugosa puede inducir la aparición de una inestabilidad morfológica característica. Dicha inestabilidad morfológica es causada por la dependencia del ritmo de erosión con las curvaturas locales de la superficie (ver figura B.3).

La figura B.3 muestra la energía depositada en el centro de curvatura de una superficie cóncava (a) o convexa (b), debido al impacto de tres iones, bajo incidencia normal. Mencionar que los radios de curvatura de ambas superficies son iguales, es decir son simétricas respecto al plano xy . Como se puede ver, la

distancia AC es menor que BC debido únicamente a la geometría de la superficie. Esto implica que para una misma función de distribución los mismos impactos depositan una mayor energía en A que en B . Asimismo, como la tasa de erosión es proporcional a la energía depositada, se obtiene que los valles (A) se erosionarán más rápido que las crestas (B), lo cual conduce a una inestabilidad en el sistema.

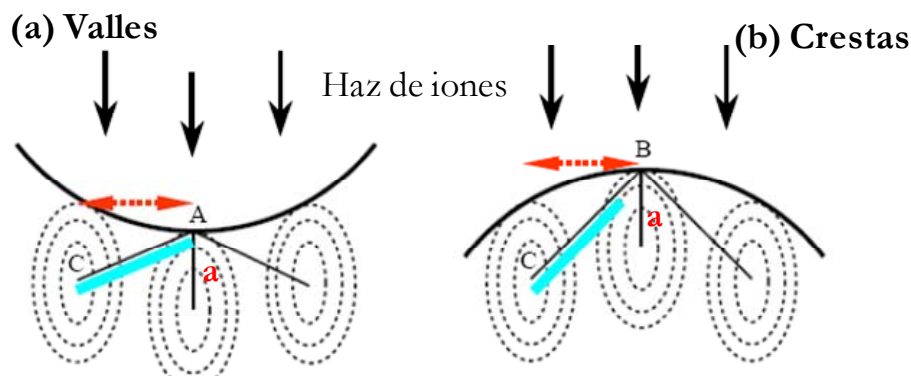


Figura B.3: Esquema de los ritmos de erosión durante el bombardeo con un haz de iones. La superficie en el punto A (valles) se erosiona más rápido que en B (crestas). Esto se debe a que la energía promedio depositada en el punto A , por lo iones golpeando la superficie en el punto C , es mayor que la energía depositada en el punto B (la línea azul es de la misma longitud en ambas imágenes). Las flechas punteadas tienen igual longitud e indican que el ion golpea la superficie a la misma distancia de A que de B . Las elipses punteadas indican la distribución gaussiana de energía depositada por los iones en el sólido.

B.4 Teoría de Bradley-Harper

Mientras que la ecuación (B.4) proporciona una estimación para la velocidad de erosión normal en el punto O , no suministra información sobre la evolución de la dinámica de la superficie y cómo ésta se ve alterada por su morfología. De esta forma, sobre la base de la teoría de erosión en blancos amorfos de *Sigmund, Bradley y Harper* (BH) desarrollaron un modelo para explicar la formación de estructuras tipo estrías (*ripples*) en la superficie del blanco [3], a partir de las observaciones experimentales de *Navez et al* [13]. Tanto desde el punto de vista experimental de *Navez* como la el modelo de *BH*, observan un cambio de la orientación de las estrías por encima de un ángulo crítico. Bajo este contexto el haz de iones ha de incidir con un ángulo fuera de la normal con el sustrato (ver figura B.3). *Bradley y Harper* demostraron que las variaciones del ritmo de erosión con las curvaturas

locales de la superficie inducen una rugosidad en la superficie, que combinado con un proceso de difusión superficial de origen térmico dan lugar a la formación de estructuras tipo ondas. En dicho trabajo [3] se formula una ecuación en derivadas parciales para describir la evolución morfológica de la superficie asumiendo que la variación en la altura de la superficie es pequeña en comparación con la distancia de penetración de los iones. A partir de la dependencia de los ritmos de erosión con la curvatura local de la superficie y considerando también los procesos de difusión superficial activados térmicamente, desarrollaron una ecuación lineal continua para la evolución de la superficie:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_0 + v_0' \frac{\partial h}{\partial x} + v_x \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + v_y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} - B\nabla^4 h \quad (\text{B.5})$$

La ecuación (B.5) describe la evolución temporal de la altura de la superficie $h(x,y,t)$ para un ángulo de incidencia θ con respecto a la normal a la superficie (ver fig. B.3). Los ejes de coordenadas x e y resultan paralelos y perpendiculares a la proyección del haz de iones sobre la superficie respectivamente. El primer término v_0 , del lado derecho de la ecuación (B.5), representa la dependencia angular de la velocidad de erosión de la superficie. El segundo término v_0' , describe el movimiento lateral de las estrías en la superficie. Este movimiento transversal de las estrías sólo ha sido estudiado experimentalmente en dos trabajos [14, 15] a partir de la monitorización en tiempo real por *SEM*, obteniendo una propagación uniforme de la velocidad de las estrías. Sin embargo tal y como argumentó *Makeev et al* [12] en su trabajo, estos dos términos no afectan a las características de las estructuras (longitud de onda y amplitud), por lo que pueden ser omitidos para la descripción de la evolución morfológica. El tercer y cuarto término v_x y v_y , describen la dependencia del ritmo de erosión con las curvaturas principales de la superficie según los ejes x e y , mientras que el último término B describe el proceso de relajación superficial debido al transporte de materia en la superficie [16, 17].

En el caso de incidencia normal, las direcciones x e y son equivalentes y el valor de los coeficientes efectivos de tensión superficial son iguales, es decir $Y_x = Y_y$ con lo que el patrón resultante es isótropo.

A partir de la parte real de la relación de dispersión, se puede estimar la longitud de onda del patrón observada en los experimentos, a partir de calcular el modo de Fourier que hace máxima la ecuación B.7:

$$Re(\omega) = -v_x q_X^2 - v_y q_Y^2 - B(q_X^2 + q_Y^2)^2 \quad (\text{B.6})$$

Si la difusión superficial se encuentra activada térmicamente, como es el caso de altas temperaturas y bajos flujos, se obtiene la longitud de onda del patrón λ con la temperatura $\lambda \approx (1/T^{1/2}) \exp(\frac{-\Delta E}{2k_B T})$, donde ΔE es la barrera de activación energética de la difusión superficial. Por otro lado, se obtiene la dependencia de λ con la energía E según $\lambda \sim E^{-1/2}$, y con el flujo Φ , $\lambda \sim \Phi^{-1/2}$.

A pesar de que la ecuación (B.5) explica de forma apropiada la aparición y evolución de las estrías, así como su orientación y longitud de onda, no consigue describir correctamente algunas características experimentales, como la saturación de la amplitud de las estrías y la aparición de rugosamiento cinético, entre otras. Tampoco explica cómo aparecen los patrones a bajas temperaturas, puesto que el mecanismo de difusión considerado es puramente de origen térmico. Estos inconvenientes se podrán solucionar mediante la ampliación del desarrollo a términos no lineales de orden superior y la inclusión de nuevos procesos de relajación.

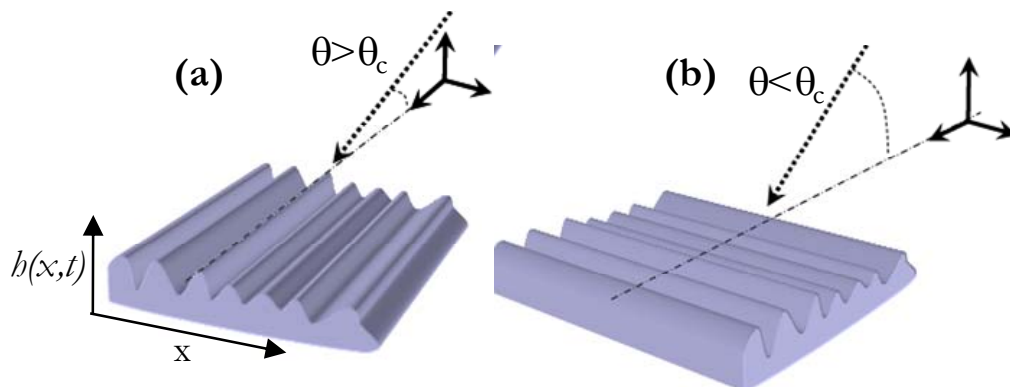


Figura B.3: Esquema de la rotación de las estrías predicha por la teoría BH, (a) para ángulos cercanos a la rasante Y (b) ángulos cercanos a la normal con el sustrato.

B.5 Teoría no lineal

Con el fin de superar la limitaciones del modelo *BH* y basándose en la expresión para la velocidad de erosión obtenida por *Sigmund* (B.3) para sustratos amorfos, en los trabajos de *Cuerno* [5, 6, 12] se derivó una ecuación estocástica (es decir con un término de ruido) para describir la evolución de la morfología de una superficie sometida a bombardeo iónico. Esta teoría es una generalización no lineal del modelo *BH* en la que los coeficientes que aparecen en la ecuación se pueden obtener a partir de los parámetros fenomenológicos (ángulo de incidencia, flujo, energía, etc.). Las ecuaciones resultantes muestran algunas características no consideradas en los modelos lineales como, por ejemplo, la aparición de términos no lineales de orden cuadrático en h que estabilicen el crecimiento de la amplitud del patrón. Además, estos nuevos términos provocan que se produzca *rugosamiento cinético* para tiempos suficientemente largos cuando las no linealidades se hacen relevantes. Estas consideraciones derivan en la ecuación de *Kuramoto* y *Sivashinsky* en su versión estocástica. Por lo que un primer paso, consistirá en la descripción de dicha ecuación.

B.5.1 Ecuación de Kuramoto-Sivashinsky

En el caso de la ecuación de *Kuramoto-Sivashinsky* (*KS*) se combina la formación de un patrón a tiempos cortos con rugosamiento cinético a escalas y tiempos largos. Esta ecuación fue derivada por *Kuramoto* en el contexto de turbulencia química [18] y por *Sivashinsky* para la propagación de un frente de llamas [19]. Es una ecuación no lineal, con la siguiente forma:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\nu \nabla^2 h - B \nabla^4 h + \frac{l_1}{2} (\nabla h)^2 \quad (\text{B.7})$$

El primer coeficiente de la ecuación (B.7), definido como *tensión superficial*, es negativo. Esto provoca que las diferencias de alturas entre los puntos de la superficie aumenten y por lo tanto este término sea *inestable*. Este efecto, se ve corregido por el término difusivo y el no lineal que tienden a suavizar la superficie, y permiten que el frente evolucione de forma estable. Otra ecuación que muestra un patrón característico cuyo tamaño cambia en el transcurso del tiempo es la

versión *conservada*¹ de la ecuación KS . Derivada en el contexto de formación de estrías debido a la acción del viento [20], crecimiento de películas amorfas [21] y dinámica de terrazas en superficies vecinales [22]. Ésta es de la siguiente forma:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v\nabla^2 h - B\nabla^4 h + l_2\nabla^2(\nabla h)^2 \quad (\text{B.8})$$

Esta ecuación da lugar a un patrón de parábolas ordenadas cuyos tamaños crecen en el tiempo como $\lambda \sim t^{1/2}$. El proceso de crecimiento del patrón continúa indefinidamente hasta que se alcanza una única parábola del mismo tamaño que el sistema. Mediante integraciones numéricas se ha encontrado la formación de estructuras periódicas para tiempos cortos ($t < t_c$) donde los términos no lineales no son relevantes, y un régimen posterior ($t > t_c$) donde éstos determinan completamente la morfología de la superficie. Es decir, t_c define el *cross-over* temporal entre el régimen lineal y el no lineal.

Cuando los modelos de IBS se aplican a la producción de patrones de *nanoestrías* y *nanopuntos*, los modelos “a un campo”, es decir la evolución de la función altura h , (BH , KS) muestran una serie de limitaciones. Dejando a un lado el caso de los blancos que permanecen cristalinos después de la irradiación (sobre todo metales [23]) y centrándonos en aquellos materiales amorfos o amorfizables (semiconductores y aislantes [24]), los modelos “a un campo” predicen que la morfología superficial se desordena y rugosa a dosis elevadas, en contra de las observaciones experimentales donde se encuentra un aumento del orden. Por otro lado, los modelos basados en las ecuaciones de KS o en sus generalizaciones anisotrópicas y con ruido [5, 7, 12], no parecen predecir las características de los *nanopuntos* (amplitud A , y longitud de onda del patrón λ) en el régimen de *coarsening*.

Otro desafío para los modelos teóricos es la dependencia de A y λ con parámetros físicos como son la energía, dosis y temperatura. Muchas de las teorías anteriores no son capaces de describir estas dependencias.

¹ Se utiliza el término conservado, para indicar que la cantidad de materia se mantiene, es decir, se puede transportar de una región a otra, pero la altura media debe permanecer constante en el transcurso del tiempo.

Bajo este contexto, se han propuesto versiones modificadas de la ecuación KS para describir la evolución de los patrones por bombardeo iónico, como es el caso de *Facskeo* [25], donde propuso una nueva ecuación denominada *damped-KS*.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\alpha h + \nu \nabla^2 h - B \nabla^4 h + \frac{l}{2} (\nabla h)^2 \quad (\text{B.9})$$

En la ec. B.9, el término $-\alpha h$ fue introducido para suprimir el caos espacio-temporal de la ec. KS bajo determinadas condiciones y controlar el grado de orden según el valor de α . Sin embargo, esta ecuación rompe la simetría bajo traslación en la dirección de crecimiento, lo que hace que dependa del punto en el que escojamos el origen de altura. Otro de los problemas con lo que cuenta esta ecuación es, que no es capaz de reproducir el *coarsening* que experimenta λ .

B.5.2 Modelo “hidrodinámico” de erosión

Recientemente, se han introducido una serie de modelos [24, 26-30], en la que la evolución de la altura se acopla a la de un segundo campo $T(\mathbf{r},t)$ que describe la densidad de las especies móviles que contribuyen al transporte de material a lo largo de la superficie. Los blancos en los que la irradiación iónica genera una capa amorfa superficial, se asume que el espesor de T es del orden del espesor de esta capa.

Recientes trabajos [24, 28-30] en los que se tiene en cuenta el modelo “a dos campos” ponen de manifiesto su capacidad para describir un gran número de características cualitativas de los experimentos como son: el orden, el *coarsening* de λ , etc., vinculados a los principales parámetros fenomenológicos que describen las condiciones experimentales.

Este modelo se basa en las teorías fenomenológicas que describen las ondulaciones en la arena debidas a la acción del viento, para describir la evolución de una superficie bombardeada con iones. En él se consideran nuevos mecanismos físicos que permiten a las partículas re-depositarse y difundir sobre la superficie. En particular, se requiere añadir otros efectos de relajación, tales como los ligados a fenómenos de re-deposición que desempeñan un importante papel en la predicción correcta de los ritmos de erosión. Existen numerosas semejanzas

entre los mecanismos que operan tanto en los procesos de erosión eólica como en la erosión iónica. En ambos casos, existe un flujo uniforme de partículas que inciden sobre la superficie con un cierto ángulo de incidencia y energía suficiente como para arrancar material del mismo, la mayor parte del cual se redeposita con una cierta energía cinética menor antes de ser incorporado a la capa inmóvil. En ambos procesos (erosión eólica e iónica) se producen patrones de formas similares cuyas longitudes de onda y escalas temporales son mucho mayores que las que intervienen en los procesos de erosión y difusión superficial. Sin embargo, existen importantes diferencias, siendo una de ellas que la cantidad de material arrancado en los modelos de erosión eólica es constante en contrapartida con la erosión iónica, donde el material es eliminado irreversiblemente. Además, de que los mecanismos involucrados en el movimiento de las partículas son muy diferentes.

Teniendo en cuenta las definiciones anteriores se propuso un sistema de ecuaciones acopladas para describir la altura del perfil del sustrato h y el espesor de una capa móvil T :

$$\partial_t T = (1 - \phi)\Gamma_{ex} - \Gamma_{ad} + B\nabla^2 T \quad (\text{B.10})$$

$$\partial_t h = -\Gamma_{ex} + \Gamma_{ad} \quad (\text{B.11})$$

donde Γ_{ex} , Γ_{ad} son, respectivamente, los ritmos a los que el material es excavado o desplazado del blanco inmóvil por la acción de la irradiación iónica (localmente disminuye el valor de h) y el ritmo en el cual los átomos móviles se incorporan de nuevo al sustrato para permanecer fijos en él (localmente aumenta el valor de h). En la ecuación de T , se asume que el material móvil difunde sobre la superficie con una constante B . Nótese que el material desplazado puede ser erosionado o verse añadido a la capa móvil de espesor T con una eficiencia $(1 - \phi)$, donde la fracción de átomos erosionados se representa por ϕ . En general, los ritmos de excavación y adición son, necesariamente, funciones de la morfología superficial y el espesor de la capa móvil. Más información sobre sus expresiones se puede encontrar en los trabajos de *Cuerno, Castro y Muñoz-García* [28, 30].

El resultado final es una ecuación evolutiva cerrada que sólo involucra al campo altura de la superficie h . Bajo el desarrollo en los órdenes no lineales más bajos y la condición de incidencia normal, dicha ecuación resulta:

$$\partial_t h = -v\nabla^2 h - B\nabla^4 h + l_1(\nabla h)^2 + l_2\nabla^2(\nabla h)^2 \quad (\text{B.12})$$

Aquí nos limitaremos a analizar su comportamiento para los valores de los coeficientes que son de interés en el contexto de la formación de patrones. Para que se produzca una inestabilidad lineal se debe verificar que v y B sean positivos, tal y como ocurre en el contexto de erosión iónica. Por otro lado, para que los términos no lineales no se cancelen y la descripción continua sea adecuada, los coeficientes l_1 y l_2 deben tener distinto signo. Si $l_2 = 0$ la ecuación (B.12) se reduce a la conocida *KS* que se presentó en esta misma sección en la ecuación (B.7), la cual presenta un patrón de longitud de onda fija que se desordena en el transcurso del tiempo. Por otro lado, si $l_1 = 0$ se tiene la *KS* conservada (B.8). Recordemos que ésta última presenta un patrón de parábolas cuya longitud de onda y amplitud aumentan indefinidamente en el tiempo.

Con el fin de reducir el número de parámetros de la ecuación (B.12) y simplificar el análisis, se puede reescalar de forma que resulte una ecuación uniparamétrica:

$$\partial_t h = -\nabla^2 h - \nabla^4 h + (\nabla h)^2 + r\nabla^2(\nabla h)^2 \quad (\text{B.13})$$

donde $r = -(vl_2)/(Bl_1)$ es un parámetro positivo que mide la relación entre los parámetros lineales y no lineales. De hecho $\sqrt{B/v}$ y $\sqrt{l_2/l_1}$ tienen dimensiones de longitud y representan medidas de las distancias de “*crossover*” entre los términos lineales y no lineales. En la figura B.4 se muestra la evolución temporal de la altura sobre un sustrato bidimensional para un valor de $r = 5$ en la ec. B.13. En los instantes iniciales, la superficie comienza a rugosarse aumentando su amplitud h , mostrando una estructura superficial periódica con una longitud de onda asociada a la distancia entre patrones (fig. B.4 (a)). A medida que el tiempo evoluciona, tiene lugar el proceso de *coarsening* donde los patrones crecen tanto en altura como en anchura, disminuyendo consecuentemente su densidad superficial (ver figs. B.4 (b)-(c)).

Bajo la presencia de *coarsening*, el cual se espera para grandes valores de r , los parámetros de amplitud y longitud de onda de los *nanopuntos* difieren de las

estimaciones lineales. En realidad, no tiene sentido hablar de amplitud lineal, ya que esta cantidad no es estacionaria dentro de la aproximación lineal, mientras la longitud de onda en la cual comienza la formación de los *nanopuntos*, en el régimen lineal es $\lambda_l = 2\pi\left(\frac{2B}{v}\right)^{1/2}$. Una estimación de los tiempos asociados con el comienzo de dicha inestabilidad viene dado por el máximo en el inverso de la relación lineal de dispersión, $t_l = 4B/v^2$. Finalmente, podemos utilizar la ecuación (B.13) para predecir la dependencia de los parámetros de la amplitud y la longitud de onda de los *nanopuntos* en el régimen estacionario. Es decir, a partir de las observaciones que i) l_2 induce el proceso de *coarsening*, ii) y que dicho proceso se ve interrumpido a causa del término no lineal l_1 y iii) que la forma estacionaria de los *nanopuntos* se puede aproximar por paraboloides circulares invertidos de amplitud A y radio $\lambda/2$; podemos obtener los valores de λ_f y A_f en el régimen de saturación: $\lambda_f = (32l_2/l_1)^{1/2}$ y $A_f = 1.25v/l_1$.

Por otro lado, todos los coeficientes de la ecuación (B.10) son estrictamente proporcionales al flujo iónico Φ . A excepción de B , que mide la difusión superficial efectiva activada bien térmicamente o bien de origen erosivo. Si B es puramente térmico (alta temperatura), este parámetro es independiente de Φ dando lugar a una dependencia de $\lambda(\Phi)$. Mientras que si B es únicamente de origen erosivo (bajo Φ y baja temperatura) es proporcional a Φ . En este último caso, se espera que todas las características morfológicas (λ y rugosidad) sean independientes de Φ .

Para finalizar, recordemos que para valores grandes de r el patrón se encuentra muy ordenado, y cuanto menor es el valor de r , más desordenada se encuentra la superficie y más recuerda la forma de los perfiles obtenidos a la ecuación *KS*. Por otro lado, cuando se aumenta r , la pendiente para la evolución temporal de λ se hace más pronunciada. Así cuanto mayor es r el proceso de *coarsening* dura más tiempo, mientras que los valores de saturación de la rugosidad se hacen más bajos. Además, si ajustamos la dependencia temporal de λ a una ley de potencias, el valor del exponente se acerca cada vez más al valor asintótico de $1/2$ y recuerda al obtenido en la ecuación *KS* conservada (B.8).

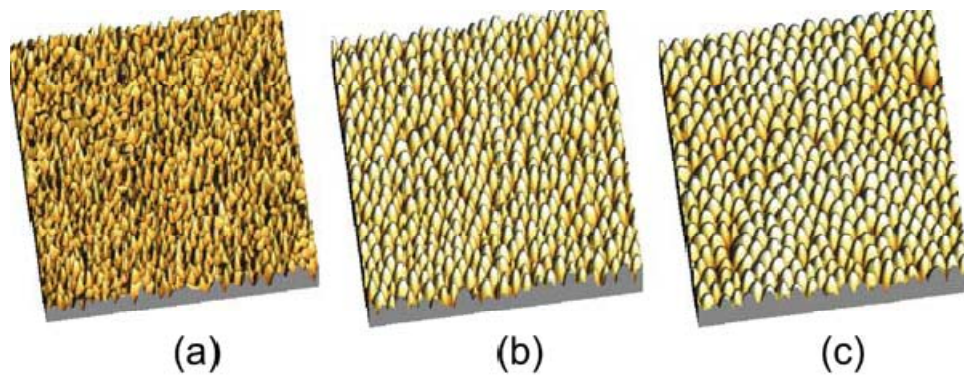


Figura B.4: Imágenes tridimensionales de la evolución temporal de la superficie a partir de la integración numérica de la ec. B.13 para $r = 5$ a diferentes tiempos de integración: (a) $t = 10s$, (b) $t = 50s$ y (c) $t = 205s$.

Por tanto, podemos concluir que los valores de los exponentes de *coarsening* y rugosidad, dependen de los parámetros del sistema (incluidos en r). Esto podría explicar la gran variedad de exponentes reportados en la literatura experimental: es decir, el valor del exponente no es universal sino, más bien, depende en gran medida del comportamiento transitorio y/o de los efectos de tamaño finitos.

B.5.3 Comparación entre los diferentes modelos continuos

La descripción de los modelos continuos para la formación de nanopatrones por IBS actualmente sigue abierta y en vías de progreso. También es cierto que los trabajos teóricos ni siquiera están completos todavía, en términos de la falta de análisis sistemático en la dependencia de las propiedades morfológicas con parámetros físicos como pueden ser la energía iónica y la temperatura del sustrato, debido a una razón principal: las ecuaciones fundamentales son no lineales, por lo tanto no es fácil encontrar soluciones analíticas que describan algunas características físicas de interés como es la longitud de onda del patrón estacionario que depende completamente de los efectos no lineales. A modo de resumen parcial, hemos recogido en la tabla B.1 las principales predicciones morfológicas de los modelos más importantes y utilizados en la literatura.

Como se ha visto en el transcurso de este anexo, las teorías actuales han permitido describir muchos de los principales resultados experimentales encontrados en la literatura. La teoría lineal BH suministra una estimación de la longitud de onda del patrón de estrías y predice su orientación respecto al ángulo de bombardeo. Sin embargo, esta teoría necesita la adición de términos no lineales

para explicar entre otras cosas, la saturación de la amplitud del patrón y la existencia de superficies rugosas con propiedades de rugosidad cinética a tiempos largos.

Tabla B.1: Comparación predictiva de las características morfológicas (λ , w , orden y rugosado cinético, KR) entre los principales modelos teóricos de la literatura.

	BH [3]	KS anisotrópica [5, 7, 12]	KS <i>damped</i> [25, 31]	No lineal a dos campos [28, 29]
	$\lambda(T) \sim T^{-1/2} e^{-\Delta E/KT}$	$\lambda(T) \sim T^{-1/2} e^{-\Delta E/K}$ (alta T) Cte. (baja T)		$\lambda(T) \sim \begin{cases} \text{cte. (baja } T) \\ T^{-1/2} e^{-\Delta E/KT} \\ \text{(alta } T) \end{cases}$
	$\lambda(\Phi) \sim \Phi^{-1/2}$	$\lambda(\Phi) \sim \Phi^{-1/2}$ (alta T) Const. (baja T)		$\lambda(\Phi) \sim \begin{cases} \text{cte. (baja } T) \\ \Phi^{-1/2} \text{ (alta } T) \end{cases}$
λ	$\lambda(t) \sim \text{cte.}$	$\lambda(t) \sim \text{cte.}$	$\lambda(t) \sim \text{cte.}$	$\lambda(t) \sim \begin{cases} \text{cte } (t \ll) \\ t^n (t \sim t_c) \\ \text{cte } (t \gg) \end{cases}$
	$\lambda(E) \sim E^{-1/2}$	$\lambda(E) \sim E^{-1/2}$ (alta T) Cte. (baja T)		$\lambda(E) \sim \begin{cases} \text{cte. (baja } T) \\ E^{-1/2} \text{ (alta } T) \end{cases}$
W	$W(t) \sim e^{wt}$	$W(t) \sim \begin{cases} e^{wt} (t \ll) \\ t^\beta (t \sim t_c) \\ \text{cte. } (t \gg) \end{cases}$	$W(t) \sim \begin{cases} e^{wt} (t \ll) \\ t^\beta (t \sim t_c) \\ \text{cte. } (t \gg) \end{cases}$	$W(t) \sim \begin{cases} e^{wt} (t \ll) \\ t^\beta (t \sim t_c) \\ \text{cte. } (t \gg) \end{cases}$
Orden	Desordenado	Desordenado	Hexagonal	Hexagonal
KR	No	Si	No	Si

La ampliación no lineal permite también explicar, de forma cualitativa, el movimiento de las estrías a velocidad no uniforme durante su proceso de formación, así como la separación temporal entre la etapa de evolución lineal y la etapa no lineal tras un tiempo t_c , en el cual la amplitud del patrón se estabiliza. Tampoco están descritos en estos modelos la agrupación de puntos o hoyos en orden hexagonal, lo cual ha sido comprobado experimentalmente en experimentos para el caso de incidencia normal [32, 33]. Pero quizá el resultado experimental más importante es el hecho de que, frecuentemente, no se observa

una longitud de onda fija cuya magnitud viene dada por los términos lineales y es independiente del tiempo, sino que, normalmente, ésta crece hasta alcanzar un máximo tras lo cual, permanece constante [32-35]. Otra de las limitaciones de las teorías anteriores es que no incorporan la existencia de una capa fluida de material amorfo que puede ser la responsable de que a bajas temperaturas la superficie sea menos rugosa [36].

B.6 Transición de nanopuntos a nanoagujeros según la teoría

Para finalizar este anexo, se expondrá de forma resumida la teoría que explica la transición morfológica entre los diferentes patrones (*nanoagujeros* y *nanopuntos*). Este modelo se recoge en *Kahng et al* [37], explicando la transición a partir de cambios en la forma de la cascada de colisiones. Es decir, cada morfología se rige por el signo del término no lineal de las ecuaciones KS (B.7) o del modelo hidrodinámico (B.12). El parámetro l depende de la forma de la cascada de colisiones según:

$$l \propto (a_\alpha^2 - a_\alpha^4 - a_\mu^2) \quad (\text{B.14})$$

donde a_α y a_μ son a/α y a/μ , respectivamente (ver fig. B.5). Así, un valor $l < 0$ corresponde a una morfología de un patrón de *nanoagujeros* y $l > 0$ a un patrón de *nanopuntos*. En la figura B.5 (b) se muestra el diagrama de fase en términos de la profundidad de penetración reducida a_α y a_μ , que separa las regiones de *agujeros* y *puntos*.

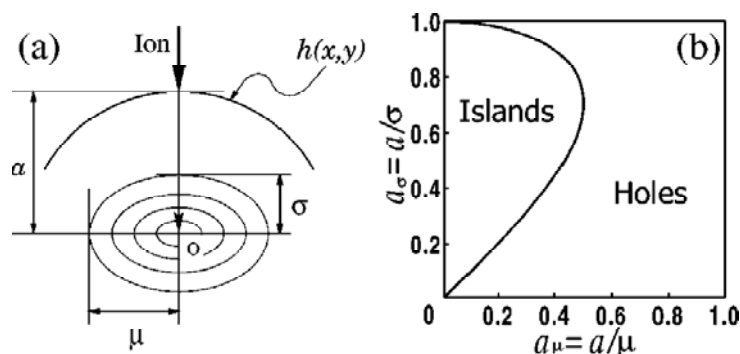


Figura B.5: (a) Distribución de la cascada de colisiones generada por ion incidente, según la teoría de Sigmund [9]. (b) Diagrama de fase entre los diferentes patrones: *nanoagujeros* ($l < 0$) y *nanopuntos* ($l > 0$) según los valores de a_α y a_μ .

B.7 Referencias

- [1] I. Koponen, M. Hautala and O.P. Sievanen, "Simulations of ripple formation on ion-bombarded solid surfaces", *Physical Review Letters*, **78** (13), 1997, p:2612
- [2] M.V.R. Murty, "Morphological stability of nanostructures", *Physical Review B*, **62** (24), 2000, p:17004
- [3] R.M. Bradley and J.M.E. Harper, "Theory of ripple topography induced by ion-bombardment", *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, **6** (4), 1988, p:2390
- [4] G. Carter, M.J. Nobes and I.V. Katardjiev, "The theory of ion-beam polishing and machining", *Vacuum*, **44** (3-4), 1993, p:303
- [5] R. Cuerno and A.L. Barabasi, "Dynamic scaling of ion-sputtered surfaces", *Physical Review Letters*, **74** (23), 1995, p:4746
- [6] R. Cuerno, H.A. Makse, S. Tomassone, S.T. Harrington and H.E. Stanley, "Stochastic-model for surface erosion via ion sputtering - dynamical evolution from ripple morphology to rough morphology", *Physical Review Letters*, **75** (24), 1995, p:4464
- [7] M.A. Makeev and A.L. Barabasi, "Ion-induced effective surface diffusion in ion sputtering", *Applied Physics Letters*, **71** (19), 1997, p:2800
- [8] M. Kardar, G. Parisi and Y.C. Zhang, "Dynamic scaling of growing interfaces", *Physical Review Letters*, **56** (9), 1986, p:889
- [9] P. Sigmund, "Theory of sputtering .i. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets", *Physical Review*, **184** (2), 1969, p:383
- [10] P. Sigmund, "mechanism of surface micro-roughening by ion-bombardment", *Journal of Materials Science*, **8** (11), 1973, p:1545
- [11] M. Feix, A.K. Hartmann, R. Kree, J. Munoz-Garcia and R. Cuerno, "Influence of collision cascade statistics on pattern formation of ion-sputtered surfaces", *Physical Review B*, **71** (12), 2005,
- [12] M.A. Makeev, R. Cuerno and A.L. Barabasi, "Morphology of ion-sputtered surfaces", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **197** (3-4), 2002, p:185
- [13] M. Navez, D. Chaperot and C. Sella, "Microscopie electronique - etude de l'attaque du verre par bombardement ionique", *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L'Academie Des Sciences*, **254** (2), 1962, p:240
- [14] P.F.A. Alkemade, "Propulsion of ripples on glass by ion bombardment", *Phys Rev Lett*, **96** (10), 2006, p:107602
- [15] S. Habenicht, K.P. Lieb, J. Koch and A.D. Wieck, "Ripple propagation and velocity dispersion on ion-beam-eroded silicon surfaces", *Physical Review B*, **65** (11), 2002,
- [16] C. Herring, "Diffusional viscosity of a polycrystalline solid", *Journal of Applied Physics*, **21** (5), 1950, p:437
- [17] W.W. Mullins, "Flattening of a nearly plane solid surface due to capillarity", *Journal of Applied Physics*, **30** (1), 1959, p:77
- [18] Y. Kuramoto and T. Tsuzuki, "Persistent propagation of concentration waves in dissipative media far from thermal equilibrium", *Progress of Theoretical Physics*, **55** (2), 1976, p:356
- [19] G.I. Sivashinsky, "Non-linear analysis of hydrodynamic instability in laminar flames .1. derivation of basic equations", *Acta Astronautica*, **4** (11-1), 1977, p:1177

- [20] Z. Csahok, C. Misbah, F. Rioual and A. Valance, "Dynamics of aeolian sand ripples", *European Physical Journal E*, **3** (1), 2000, p:71
- [21] M. Raible, S.J. Linz and P. Hanggi, "Amorphous thin film growth: Minimal deposition equation", *Physical Review E*, **62** (2), 2000, p:1691
- [22] T. Frisch and A. Verga, "Effect of step stiffness and diffusion anisotropy on the meandering of a growing vicinal surface", *Phys Rev Lett*, **96** (16), 2006, p:166104
- [23] U. Valbusa, C. Boragno and F.B. de Mongeot, "Nanostructuring surfaces by ion sputtering", *Journal of Physics-Condensed Matter*, **14** (35), 2002, p:8153
- [24] J. Muñoz-García, L. Vazquez, R. Cuerno, J.A. Sánchez-García, M. Castro and R. Gago, *Self-Organized Nanopatterning by Ion Beam Sputtering*, in *Towards Functionals Nanomaterials, Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology*, Z.M. Wang, Editor. 2009: New York, Springer.
- [25] S. Facsko, T. Bobek, A. Stahl, H. Kurz and T. Dekorsy, "Dissipative continuum model for self-organized pattern formation during ion-beam erosion", *Physical Review B*, **69** (15), 2004,
- [26] T. Aste and U. Valbusa, "Surface instabilities in granular matter and ion-sputtered surfaces", *Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications*, **332**, 2004, p:548
- [27] T. Aste and U. Valbusa, "Ripples and ripples: from sandy deserts to ion-sputtered surfaces", *New Journal of Physics*, **7**, 2005,
- [28] M. Castro, R. Cuerno, L. Vazquez and R. Gago, "Self-organized ordering of nanostructures produced by ion-beam sputtering", *Phys Rev Lett*, **94** (1), 2005, p:016102
- [29] J. Munoz-Garcia, M. Castro and R. Cuerno, "Nonlinear ripple dynamics on amorphous surfaces patterned by ion beam sputtering", *Phys Rev Lett*, **96** (8), 2006, p:086101
- [30] J. Munoz-García, R. Cuerno and M. Castro, "Coupling of morphology to surface transport in ion-beam irradiated surfaces: Oblique incidence", *Physical Review B*, **78** (20), 2008,
- [31] S. Vogel and S.J. Linz, "Continuum modeling of sputter erosion under normal incidence: Interplay between nonlocality and nonlinearity", *Physical Review B*, **72** (3), 2005,
- [32] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdt, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt and H.L. Hartnagel, "Formation of ordered nanoscale semiconductor dots by ion sputtering", *Science*, **285** (5433), 1999, p:1551
- [33] R. Gago, L. Vazquez, R. Cuerno, M. Varela, C. Ballesteros and J.M. Albella, "Production of ordered silicon nanocrystals by low-energy ion sputtering", *Applied Physics Letters*, **78** (21), 2001, p:3316
- [34] T. Bobek, S. Facsko, H. Kurz, T. Dekorsy, M. Xu and C. Teichert, "Temporal evolution of dot patterns during ion sputtering", *Physical Review B*, **68** (8), 2003,
- [35] G. Ozaydin, A.S. Ozcan, Y.Y. Wang, K.F. Ludwig, H. Zhou, R.L. Headrick and D.P. Siddons, "Real-time x-ray studies of Mo-seeded Si nanodot formation during ion bombardment", *Applied Physics Letters*, **87** (16), 2005,
- [36] E. Chason, T.M. Mayer, B.K. Kellerman, D.T. McIlroy and A.J. Howard, "Roughening instability and evolution of the ge(001) surface during ion sputtering", *Physical Review Letters*, **72** (19), 1994, p:3040
- [37] B. Kahng, H. Jeong and A.L. Barabasi, "Quantum dot and hole formation in sputter erosion", *Applied Physics Letters*, **78** (6), 2001, p:805

Lista de Publicaciones

1. J. Muñoz-García, R. Gago, L. Vázquez, **J.A. Sanchez-García** y R. Cuerno, “*Observation and Modeling of interrupted pattern coarsening: surface nanostructuring by ion erosion*” *Physical Review Letters* **104**, 026101 (2010).
2. **J.A. Sánchez-García**, R. Gago, R. Caillard, A. Redondo-Cubero, J.A. Martín-Gago, F.J. Palomares, M. Fernandez y L. Vazquez “*Production of nanohole/nanodot patterns on Si(001) by ion beam sputtering with simultaneous metal incorporation*” *Journal Physics Condensed Matters* **21**, 224009 (2009).
3. J. Muñoz-García, L. Vázquez, R. Cuerno, **J.A. Sanchez-García**, M. Castro y R. Gago. “*Self organized surface nanopatterning by ion beam sputtering*” *Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology: Toward Functional Nanomaterials*, **Berlin Springer** (ArXiv: 0706.2625) 2009.
4. **J.A. Sánchez García**, L. Vazquez, R. Gago, A. Redondo-Cubero, JM Albella y Zs Czigány. “*Tuning the surface morphology in self-organized ion beam nanopatterning of Si(001) via metal incorporation: from holes to dots*” *Nanotechnology* **19**, 355306 (2008).
5. R. Gago, L. Vazquez, **J.A. Sanchez-García**, O. Plantevin, M. Varela, MC. Ballesteros, JM Albella y TH. Metzger. “*Temperature influence on the productions of silicon nanodot patterns by ion beam sputtering*” *Physical Review B* **73**, 155414 (2006).