

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

# ESTUDIO DE NANOESTRUCTURAS DE SILICIO EMBEBIDAS EN NITRURO DE SILICIO AL SER IRRADIADAS CON IONES DE SILICIO DE ALTA ENERGÍA

# TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

# **INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

**ENRIQUE ALFONSO PAREDES VALERO** 



MÉXICO, D.F.



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

#### DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

#### JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profesor: Humberto Arriola Santamaría	
VOCAL:	Profesora: María de Lourdes Chávez García	
SECRETARIO:	Profesora: Alejandra López Suárez	
1er. SUPLENTE:	Profesor: Juan Gabriel Morales Morales	
2° SUPLENTE:	Profesora: Rosa Isela Del Villar Morales	

## SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

#### Instituto de Física, UNAM

Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria C.P. 04510, Coyoacán, D.F.

#### ASESOR DEL TEMA:

Dra. Alejandra López Suárez

#### SUSTENTANTE:

Enrique Alfonso Paredes Valero

\_\_\_\_\_

#### AGRADECIMIENTOS

A Dios, por acompañarme en todo este camino así como por brindarme la paciencia, fuerza y determinación para alcanzar una de las metas más importantes en mi vida.

A la Dra. Alejandra López Suárez por todos los consejos, enseñanzas y muestras de apoyo que me ha brindado durante los últimos dos años en los cuales he tenido la oportunidad de trabajar bajo su dirección. La comprensión, paciencia y el cariño brindado de parte suya han sido fundamentales para la realización de este proyecto.

Al Dr. Humberto Arriola Santamaría por todas las contribuciones, consejos y enseñanzas que me sirvieron de base para culminar este trabajo. ¡Gracias por haber aceptado ser el presidente de mi jurado!

A la Dra. María de Lourdes Chávez García por todas las enseñanzas, contribuciones y su apoyo para la consumación de este trabajo. ¡Gracias por haber aceptado ser la vocal de mi jurado!

A la máxima casa de estudios del país, la Universidad Nacional Autónoma de México y a mi alma mater, la Facultad de Química, por haberme permitido formarme como profesionista y como un gran ser humano.

Al H. Consejo Universitario por brindarme la oportunidad de crecer como persona y formar parte del máximo órgano colegiado de la UNAM. Sin lugar a dudas, éste ha sido uno de los logros más importantes que he conseguido a lo largo de mi etapa universitaria.

A Karim López, Francisco Javier Jaimes, Juan Gabriel Morales, Luis Rendón, Carlos Ramos y la Dra. Marel Monroy por su apoyo técnico para la realización de esta tesis. De igual manera se agradece al Dr. Juan Carlos Alonso por permitir usar el laboratorio de películas delgadas para el crecimiento de las muestras.

A los programas DGAPA-PAPIIT (proyecto IN-100510) y CONACYT (proyecto 99224) por el apoyo en becas y material para la realización de este trabajo.

A todos los miembros del grupo GAMMAI por permitirme usar sus laboratorios, equipos y fuentes bibliográficas durante mi estancia en el Instituto de Física.

#### DEDICATORIAS

A mis padres, Enrique y Olivia, por darme las primeras enseñanzas de vida que han hecho de mí una gran persona. Todo el cariño, apoyo, consejos y enseñanzas que he recibido de su parte me han permitido llegar hasta esta etapa de mi vida. ¡Mejores padres no pude haber tenido! ¡Este triunfo también es suyo! ¡Los quiero mucho papas!

A mis hermanas, Olivia y Liliana, porque sus muestras de cariño y apoyo han sido determinantes para mi superación personal y profesional. ¡Gracias por estar siempre a mi lado! ¡Mejores hermanas no pude haber tenido! ¡Las quiero mucho hermanitas!

A mi abuelita, María Lucía, por todo el cariño que he recibido de parte suya. ¡Eres un ejemplo de vida! ¡Te quiero mucho abuelita!

A todos mis familiares Paredes y Valero por su cariño, amistad y apoyo. Me han demostrado que la distancia por mayor que sea no es un obstáculo para convivir como la familia que somos.

A mis mejores amigos: Michelle, Óscar, José Juan y Lidia por estar siempre conmigo en toda mi etapa universitaria. Mejores amigos no pude haber tenido y agradezco de todo corazón la amistad, cariño y apoyo incondicional que me han brindado.

A mis amigos químicos: Candy, Appo, Cano, Geovanni, Leo, Polette, César, Chava, Josafat, Isaac, Ale, Pablo, Gaby, Mitchel, Tere, Lucero, Fer, Jacky, Pao, Alianny, Andy, Betty, Karina, Lu, Janet, Rodolfo, Sandra C., Eli, Lucy, Briz, Gilma, Erick, Víctor, Gabo, Carlos J., Josele, Sandra, Gris, Robo, Lidia E., Ana, Eunice, Araceli, Carmen, Eter, Kika, Anahí, Patty, Viry, Dani, Aislinn, Erika, Mafer, Moni, Betzy, Ale C., Chucho, Hermann, Alex, Oscar, Gerardo y demás que me han brindado su amistad y apoyo. Los geniales momentos que he pasado con cada uno siempre estarán guardados en mi mente y son un claro ejemplo de que en la facultad se puede conocer a los amigos de toda la vida. Gran parte de los éxitos obtenidos durante mi vida universitaria se los debo a ustedes ¡Gracias chavos por todo lo que han hecho por mí!

A mis amigos consejeros: Marianita, René, Arturo y Luis por otorgarme su amistad incondicional y ser parte de un grupo del cual diariamente aprendo cosas nuevas, las cuales me han ayudado a crecer como persona.

A mis amigos de la prepa: Vir, Alejandro, Jorge, Alonso y Hugo por brindarme su amistad desde hace más de seis años y por todos los momentos increíbles que hemos pasado juntos.

A mis amigos: July, Viry y Roma por brindarme su amistad y apoyo durante la recta final de esta etapa en mi vida.

A los siguientes profesores y amigos: Dr. Eduardo Bárzana, Dr. Rodolfo Moreno, Dr. Jorge Vázquez, Quím. Hortensia Santiago, Lic. Carlos Figueroa, Dr. Enrique Chávez, Dra. Kira Padilla y Dr. Milton Medeiros por todas sus enseñanzas y las muestras de afecto que me han brindado a lo largo de toda mi carrera.

# ÍNDICE

RESUMEN	i
<ol> <li>INTRODUCCIÓN</li> <li>1.1 Importancia del nitruro de silicio nanoestructurado</li> </ol>	1
2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS	
2.1 Objetivos	4
2.2 Hipótesis	5
3. MARCO TEÓRICO	
3.1 Depósito de películas delgadas por la técnica de vapor quím	ico asistido
por plasma remoto (RPECVD)	6
3.2 Retrodispersión de Rutherford (RBS)	8
3.2.1 Principio Físico	10
3.2.2 Análisis de un espectro RBS	19
3.3 Irradiación Iónica	23
3.3.1 Procesos de interacción de radiación con materia	23
3.3.2 Pérdida de energía	25
3.3.3 Procesos de deformación de partículas al ser irradias co	on iones de
silicio de alta energía	31
3.4 Fotoluminiscencia y modelo de confinamiento cuántico en na	anocúmulos
de silicio	32
3.4.1 Fotoluminiscencia	32
3.4.2 Confinamiento cuántico en nc-Si	34
3.4.3 Modelo de confinamiento cuántico (QCE)	37

### 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Preparación de las muestras	
4.2 Acelerador Pelletron	41

4.2.1 Cámara RBS	45
4.3 Caracterización de las muestras usando RBS	48
4.4 Irradiación iónica a altas energías	50
4.5 Estudios de fotoluminiscencia	50
4.6 Espesor de las muestras	51
4.7 Microscopía de Transmisión de alta resolución	52
4.7.1 Fundamentos	52
4.7.2 Formación de la alta resolución (HRTEM)	58
4.7.3 Imágenes HRTEM	59

## 5. RESULTADOS

5.1 Caracterización de las muestras	60
5.1.1 Estudios RBS	60
5.1.2 Estudios de perfilometría	65
5.2 Análisis HRTEM	69
5.3 Análisis de Fotoluminiscencia	.73

6. CONCLUSIONES	.79
6. CONCLUSIONES	.79

# 7. APÉNDICES

7.1 Factor cinemático de dispersión	81
7.2 Sección eficaz de Rutherford	82
7.3 Pozo cuadrado con potencial infinito	88

8. BIBLIOGRAFÍA		91
-----------------	--	----

#### RESUMEN

En años recientes, la industria electrónica se ha visto en la necesidad de fabricar dispositivos cada vez más pequeños aumentando su capacidad de procesamiento y mayor velocidad para transmitir información, por lo que se ha hecho una extensa investigación en torno a este tema para crear materiales que permitan ser la base de este tipo de aparatos electrónicos.

Las investigaciones realizadas sobre el nitruro de silicio nanoestructurado, han demostrado que este compuesto posee propiedades únicas que lo convierten en un semiconductor por excelencia, para ser usado en esta creciente industria.

El objetivo de este trabajo de investigación, es realizar un estudio del nitruro de silicio nanoestructurado y con ello demostrar porque este compuesto tiene un gran futuro tecnológico.

Se plantea fabricar películas delgadas de nitruro de silicio nanoestructurado, mediante la técnica "Deposito químico en fase vapor asistido por plasma remoto" (RPECVD, por sus siglas en inglés). Este proceso es uno de los más empleados a nivel industrial, ya que permite que se obtengan películas delgadas homogéneas con una gran estabilidad y pureza.

Ya diseñadas las nanoestructuras se procede a la caracterización de las películas, usando para este fin la técnica analítica de origen nuclear "Retrodispersión de Rutherford" (RBS, por sus siglas en inglés). Esta técnica nos permite realizar un análisis cuantitativo de las muestras, así como obtener los perfiles de concentración y profundidad de los elementos que forman las películas.

Una vez que se ha hecho un análisis de estas estructuras, se procede a la irradiación de las muestras mediante iones de silicio de alta energía. La irradiación

i

va a generar cambios estructurales en las nanopartículas, con lo cual sus propiedades físicas se verán modificadas.

Es importante señalar que este proceso físico se lleva a cabo con la ayuda de un acelerador de partículas, en este trabajo se usó el acelerador Pelletron localizado en el Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM). Este aparato permite generar iones a gran velocidad que se implantan dentro del material y por consiguiente los procesos de interacción de radiación con materia es un tema interesante a discutir en este trabajo. Se tiene la presencia de fenómenos físicos muy interesantes como perdidas de energía ocasionadas por las partículas cargadas (electrones y núcleos) que se hallan dentro de los átomos que constituyen a las muestras.

Posteriormente, se realiza un estudio de las nanopartículas, usando un "microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) para observar los cambios que la irradiación ha promovido sobre las partículas y con esto llegar a resultados que nos permitan demostrar los cambios físicos que sufren estas nanoestructuras.

Finalmente para comprobar el efecto físico que estos iones de silicio tienen sobre las estructuras, se realizan estudios de fotoluminiscencia y con esto observar si ocurren cambios en las propiedades ópticas de las películas.

ii

## 1. INTRODUCCIÓN

#### 1.1 Importancia del nitruro de silicio nanoestructurado

Desde hace ya varios años, el silicio ha sido el elemento base por excelencia para el desarrollo de la industria microelectrónica. Los dispositivos microelectrónicos han revolucionado nuestro mundo durante las últimas cuatro décadas. Los circuitos integrados construidos en base a este tipo de dispositivos (como transistores y diodos) en un simple chip, controlan todo desde carros hasta teléfonos, incluyendo el internet.

Compuestos derivados del silicio como el dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) y el nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) han sido parte fundamental de este desarrollo tecnológico. Esto se debe en gran parte a que el silicio es uno de los elementos químicos más abundantes de la naturaleza, lo cual conlleva a que este tipo de estructuras sean más económicas en comparación a otros materiales con magnificas propiedades semiconductoras [*JHOY*2006].

Sin embargo, a pesar de todos estos avances, la industria microelectrónica se ha visto en la necesidad de crear dispositivos cada vez más pequeños aumentando su capacidad de procesamiento y mayor velocidad para transmitir información; razón principal por la cual se ha hecho necesaria la transición de la microelectrónica a la nanoelectrónica y por consiguiente la fabricación de dispositivos opto-electrónicos que logren cumplir con estas metas [*BMON*2007].

Por su parte, el silicio, debido a sus propiedades tanto físicas como químicas, no ha sido usado para aplicaciones optoelectrónicas ya que éste tiene una eficiencia limitada como un emisor de luz en el intervalo del visible al tener una banda prohibida indirecta de 1.1 eV. En años recientes, diversos estudios han mostrado la posibilidad de emisión de luz por parte del silicio cuando éste se halla en pequeñas dimensiones, tales como silicio poroso, superredes de silicio, puntos

cuánticos de silicio (Si QDs, por sus siglas en inglés) o nanocristales de silicio [*ALOP*2008].

El hecho de que el silicio nanoestructurado muestre propiedades únicas distintas en relación al silicio en estado natural se debe principalmente a los efectos cuánticos que surgen en las partículas con dimensiones atómicas, explicados por medio de la mecánica cuántica, y discutidos dentro de este trabajo de tesis.

Hasta la fecha, se ha llevado a cabo mucha investigación de las nanoestructuras de silicio embebidas en matrices de dióxido de silicio. No obstante, resultados tanto teóricos como experimentales indican que la presencia del óxido de silicio como material matriz y la formación de los enlaces dobles Si = 0 en la superficie de las nanopartículas conducen a estados interfaciales que residen en la banda prohibida generada por el confinamiento cuántico, lo cual es un obstáculo para la fabricación de diodos emisores de luz basados en silicio. En contraste, cuando se emplean películas de nitruro de silicio se tiene una mayor eficiencia en la emisión, comparada con el dióxido de silicio. Por lo tanto, las nanoestructuras en la matriz de nitruro de silicio se espera que sean buenas candidatas para la creación de diodos emisores de luz. Esta es la principal razón por la cual el nitruro de silicio nanoestructurado ha crecido en nivel de importancia en relación a todos los demás compuestos constituidos por este elemento químico [*TKIM*2006].

Trabajos recientes se han enfocado en el estudio de las nanoestructuras de silicio embebidas en nitruro de silicio, para explicar la influencia que los distintos parámetros experimentales ejercen sobre las propiedades optoelectrónicas de estos materiales por medio de estudios de fotoluminiscencia realizados en dichas películas [*PFAU*2005, *BMON*2007, *ABEN*2008, *ALOP*2008, *CRAM* 2009].

Con diversas técnicas experimentales se han logrado obtener nanoestructuras de nitruro de silicio, entre las que destacan depósito químico en fase vapor, implantación iónica, depósito de cúmulos mediante haces de iones, pulverización iónica (sputtering), ablación laser y evaporación térmica [*ALOP*2008].

A nivel industrial, el proceso más empleado para la formación de nanoestructuras es el depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés), ya que permite depositar películas delgadas de materiales semiconductores, como es el caso del nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

Debido a su resistencia mecánica y a la contaminación por sodio y a la humedad, las películas de nitruro de silicio son usadas como capas de encapsulación terminales para la fabricación de dispositivos como las máscaras para detener los procesos de oxidación, así como barreras de difusión para impurezas como el galio, y para ser usados como dieléctricos de puerta apilada.

En este trabajo se formaron nanoestructuras de silicio sobre sustratos de silicio y cuarzo mediante el proceso de depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto (RPECVD, por sus siglas en inglés Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Una vez formadas las muestras, se procede a la irradiación con iones de Si<sup>3+</sup> de alta energía y se observan los efectos que sufren las nanopartículas al variar la afluencia del haz. Los cambios morfológicos se estudian por medio de la técnica de microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) y los cambios ópticos se analizan a partir de estudios de fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés).

## 2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

#### 2.1 Objetivos

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio del nitruro de silicio nanoestructurado y con ello demostrar porque este compuesto tiene un gran futuro tecnológico como dispositivo optoelectrónico para la creciente industria electrónica.

El objetivo principal es estudiar el efecto que la irradiación iónica a altas energías ejerce sobre las nanoestructuras de silicio y analizar si los cambios que sufren estas partículas aumentan la eficiencia de dispositivos diseñados con estas películas.

Para que este objetivo se pueda cumplir se establecieron los siguientes objetivos particulares:

- 1) Realizar un análisis cuantitativo de las muestras fabricadas por RPECVD.
- Variar la afluencia del haz al irradiar las muestras con iones de Si<sup>3+</sup> y estudiar los efectos que este proceso ejerce sobre las nanopartículas implantadas.
- Caracterizar las muestras por medio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).
- 4) Realizar estudios de fotoluminiscencia (PL) de las muestras.

#### 2.2 Hipótesis

Las hipótesis de este trabajo son las siguientes:

- El bombardeo de los iones de silicio en las películas producirá deformación en las nanoestructuras de silicio.
- Se observará un incremento en la señal fotoluminiscente de las muestras implantadas, puesto que la presencia de las nanopartículas provocara efectos de confinamiento cuántico dentro del material.
- 3) Al aumentar la afluencia de la radiación se observará un corrimiento del máximo de fotoluminiscencia del infrarrojo hacia longitudes de onda en el visible debido al cambio de tamaño de las nanopartículas de silicio.

# 3. MARCO TEÓRICO

# 3.1 Depósito de películas delgadas por la técnica de vapor químico asistido por plasma remoto (RPECVD)

El depósito químico en fase vapor asistido por plasma remoto (RPECVD, por sus siglas en inglés) es una técnica experimental que permite depositar películas delgadas de diversos compuestos.

Este proceso fisicoquímico se basa en la generación de un plasma por medio de la ionización de gases precursores y la formación de especies químicamente activas. Esto permite que las reacciones químicas que se lleven a cabo se efectúen a bajas temperaturas por lo que comparado con otras tecnologías su costo es relativamente bajo, permitiendo con esto que actualmente ésta sea una técnica con gran aplicación y desarrollo en la industria electrónica.

La gran ventaja que el proceso RPECVD tiene en relación con las demás variantes del depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés), en particular con el "depósito químico en fase vapor asistido por plasma directo" (PECVD, por sus siglas en inglés), es que esta técnica propone disminuir la probabilidad de que ocurra un bombardeo por parte del plasma sobre la película en crecimiento.

Logrando con esto vencer algunos de los problemas que se presentan en el PECVD, destacando los siguientes:

 Es probable que se generen defectos eléctricamente activos cerca de la superficie del substrato semiconductor debido al bombardeo ocasionado por partículas energéticas durante el proceso de depósito.

- El bombardeo del plasma sobre las películas dieléctricas en crecimiento pueden causar formación de fenoles y la apariencia de carga eléctrica sobre la muestra.
- Se pueden inducir reacciones complejas debido a la producción simultánea de diferentes especies reactivas, algunas de las cuales pueden participar en el proceso de formación de la película conduciendo al depósito de películas con composiciones desconocidas.
- Los parámetros del proceso tales como la presión total del sistema, potencia de RF, composición y flujo de los gases precursores son todos interdependientes y difíciles de controlar de manera individual.

El proceso RPECVD consta de cuatro etapas básicas que difiere de los tres pasos que sigue el tratamiento PECVD.

La primera etapa consiste en la excitación de uno ó más de los gases reaccionantes (NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, otros) en conjunto con un gas diluyente (Ar, He, otros). Este proceso es seguido por una extracción de las especies activas (NH<sup>2+</sup>, O<sup>2-</sup>, etc.) de la zona del plasma. Posteriormente estas partículas son transportadas a una zona en donde las especies con energía suficientemente alta (como algunos metaestables de Ar) excitan y disocian a los gases adicionales (precursores de silicio como SiH<sub>4</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub>, etc.) que se introducen directamente en esta zona con el fin de dar lugar a la formación de moléculas precursoras que contengan el grupo de enlace de las películas deseadas (Si-O, Si-N, etc.); cabe señalar que muchas de las especies disociadas y activadas tanto directamente en el plasma como fuera de éste son más reactivas químicamente que las especies que les dieron origen. Finalmente tiene lugar el depósito de la película a partir de una reacción heterogénea al nivel del sustrato caliente que se encuentra en una zona libre de plasma.



Figura 3.1 Esquema representativo del dispositivo RPECVD

#### 3.2 Retrodispersión de Rutherford (RBS)

El nombre de esta técnica de análisis de materiales proviene de las investigaciones realizadas por el físico Ernest Rutherford a principios del siglo pasado, y con las cuales se llegó a establecer el modelo atómico aceptado actualmente.

La Retrodispersión de Rutherford (RBS, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica no destructiva de origen nuclear, en la cual mediante la interacción de un haz de partículas con los átomos de una muestra en estudio se puede realizar un análisis cuantitativo así como obtener las distribuciones de concentración y profundidad de los elementos que formen al material.

La técnica RBS se ha orientado principalmente a estudios relacionados con la ciencia de materiales en general.

Las ventajas de esta técnica son las siguientes:

- El tiempo de análisis es de sólo algunos minutos.
- Permite realizar análisis cuantitativos sin utilizar muestras de referencia, ya que la sección eficaz y el poder de frenado son parámetros conocidos.
- Excelente sensibilidad para elementos pesados en un sustrato ligero, debido al mayor tamaño de los núcleos de los elementos pesados.
- Tiene una buena resolución para perfiles de profundidad de varias órdenes del nanómetro.
- Análisis multielemental.

Y sus desventajas son:

- Debido al poder de frenado de los iones en la muestra, esta técnica sólo permite realizar un análisis superficial (alrededor de 3 µm).
- Sensibilidad muy pobre para elementos ligeros en un sustrato pesado, originado principalmente por la diferencia que existe entre las secciones de Rutherford de los elementos ligeros en relación a los pesados.
- Pobre resolución entre elementos con masas atómicas cercanas.

#### 3.2.1 Principio Físico

El principio físico en el que se basa la técnica RBS consiste en hacer incidir un haz de partículas cargadas y monoenergéticas (como iones de hidrógeno, helio o cualquier otro elemento, normalmente ligeros) sobre los átomos de la muestra a analizar. Debido a esta interacción, se produce una colisión entre la partícula incidente y el núcleo del átomo de la muestra, resultando en una retrodispersión de la partícula cargada. Este es un proceso de dispersión elástica entre partículas cargadas, denominado también dispersión Coulombiana, por ser la fuerza de coulomb la que produce dicho efecto.

El que la dispersión se denomine elástica implica que tanto el proyectil (partícula incidente) como el blanco (muestra a analizar) conservan su energía y su momento lineal antes y después de la dispersión, de acuerdo a la situación mostrada en la figura 3.2.



Figura 3.2 Diagrama de una colisión elástica característica de la técnica RBS que permite calcular el factor cinemático de dispersión

En ella, una partícula de masa  $m_1$  y velocidad  $v_0$  (proyectil) choca elásticamente con otra de masa  $m_2$  (blanco) que se halla en reposo. Si se aplican las leyes de conservación (energía y momento lineal) que gobiernan este proceso, se puede hallar una relación entre las masas de las partículas que intervienen en este fenómeno físico en el sistema de laboratorio, denominado *factor cinemático de dispersión* y simbolizado por la letra *K* (véase apéndice 7.1):

$$K = \left(\frac{m_1 \cos\theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2\theta}}{m_1 + m_2}\right)^2$$
(3.1)

donde  $\theta$  es el ángulo al cual se retrodispersa el proyectil.

*K* es el factor cinemático de dispersión, físicamente representa la relación que existe entre la transferencia de energía del proyectil al núcleo del blanco durante la colisión y se representa matemáticamente de la siguiente manera:

$$E = KE_0 \tag{3.2}$$

donde E y  $E_0$  son la energía del ión dispersado y el incidente, respectivamente.

Si se conoce la masa del proyectil, el ángulo de dispersión y el factor cinemático, se puede obtener mediante la ecuación (3.1), el valor de la masa del átomo del blanco y así saber que elementos están presentes en la muestra.

Es importante mencionar que a medida que el átomo blanco es cada vez más pesado con respecto al ion se pierde una menor cantidad de energía por parte del proyectil, es decir la energía *E* es muy similar a  $E_0$ , por lo tanto los elementos más pesados de la muestra aparecen a mayor energía en el espectro. El inconveniente se presenta cuando se tienen elementos muy pesados en la muestra, ya que en este caso sus valores de *K* son muy cercanos y por lo tanto se dificulta la distinción entre elementos con masas cercanas, por esta razón es necesario que exista entre estos elementos una diferencia en masas del orden de diez unidades de masa atómica. Una vez que se lleva a cabo la colisión, es posible cuantificar la probabilidad de que ésta finalice como un evento de dispersión a un ángulo  $\theta$ . Para determinar dicha probabilidad se introduce el concepto de sección eficaz ( $\sigma$ ), que se define de la siguiente manera:

Considérese un experimento de dispersión de partículas, como el que se muestra en la figura 3.3.



Figura 3.3 Experimento de dispersión que muestra el concepto de sección eficaz

El sistema está formado por un blanco delgado con una densidad superficial  $n_t$  (es decir, el número de átomos de blanco por unidad de área), el cual es bombardeado por una gran cantidad de partículas  $N_{inc}$ . Un detector es colocado a un ángulo  $\theta$  respecto a la dirección de incidencia, el cual registra cada una de las partículas dispersadas, que se simboliza como  $dN_{inc}$ , dentro de un ángulo sólido  $d\Omega$ . Por lo tanto la sección eficaz diferencial  $d\sigma/d\Omega$  se define como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{n_t} \left[ \frac{1}{N_{inc}} \left( \frac{dN_{inc}}{d\Omega} \right) \right]$$
(3.3)

Basándonos en el tratamiento clásico en el cual la colisión es completamente elástica y la dispersión se produce por efectos netamente coulombianos. La sección eficaz diferencial en el sistema de laboratorio sigue la siguiente expresión (véase apéndice 7.2):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 \sin^2 \theta}\right)^2 \frac{\left(\cos \theta + \left[1 - \left((m_1/m_2) \sin \theta\right)^2\right]^{1/2}\right)^2}{(1 - \left[(m_1/m_2) \sin \theta\right]^2)^{1/2}} \quad (3.4)$$

en la que  $Z_1$  es el número atómico del proyectil,  $m_1$  es la masa del proyectil,  $Z_2$  es el número atómico del blanco,  $m_2$  es la masa del blanco, e es la carga del electrón,  $\theta$  es el ángulo de dispersión y  $E_0$  es la energía del proyectil antes de la dispersión.

La ecuación (3.4) toma en cuenta el retroceso del blanco, pero si  $m_2 \gg m_1$ , entonces el retroceso es insignificante, y la sección eficaz diferencial se puede aproximar como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{E_0}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta/2} \tag{3.5}$$

También se puede definir una sección eficaz promedio  $\sigma$ , como:

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \tag{3.6}$$

Donde  $\Omega$  es el ángulo sólido que subtiende al detector.

Ya que se ha determinado la sección eficaz, es posible obtener una expresión que relacione todos los parámetros experimentales:

$$A = N_{inc}\sigma\Omega n_t \tag{3.7}$$

Si se conoce la sección eficaz ( $\sigma$ ), el ángulo sólido ( $\Omega$ ), el número total de partículas que chocan contra la muestra ( $N_{inc}$ ) y el número total de partículas registradas (A); se puede calcular la densidad superficial ( $n_t$ ) haciendo posible conocer la composición cuantitativa de la muestra.

Cuando un ion atraviesa una capa del material, interactúa con las partículas cargadas (electrones y núcleos) que se encuentran a su paso, cediéndoles parte de su energía cinética de una manera aleatoria. Por lo tanto, después de que el proyectil ha viajado una distancia  $\Delta x$  dentro del blanco se genera una pérdida de energía  $\Delta E$ , ver la figura 3.4.



Figura 3.4 Pérdida de energía de una partícula al atravesar un material

Para obtener cálculos más precisos se considera que el espesor de la capa se hace cada vez más pequeño ( $\Delta x \rightarrow 0$ ), es decir se puede alcanzar un límite.

Esto se define como el poder de frenado S(E) y matemáticamente se expresa como:

$$S(E) = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta E}{\Delta x}$$
(3.8)

Se sabe que la ecuación (3.8) es la definición de la derivada por lo cual se escribe de la siguiente forma:

$$S(E) = \frac{dE}{dx}$$
(3.9)

A causa de la pérdida de energía de los iones dentro del material, la energía de los iones retrodispersados en el interior será menor. La diferencia de energía  $\Delta E$  representa la cantidad de energía perdida por las partículas del haz cuando entran y salen del blanco. Existe una relación directa entre el espesor total del blanco y la diferencia de energía  $\Delta E$ , por medio de la figura 3.5 se pueden



Figura 3.5 Geometría para calcular la diferencia de energías en el proceso RBS

obtener las siguientes expresiones, considerando que todos los ángulos involucrados sean coplanares y en donde t es el espesor del blanco.

$$\theta = 180^{\circ} - \theta_1 - \theta_2 \tag{3.10}$$

$$E = E_0 - \frac{t}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0}$$
(3.11)

$$E_1 = KE - \frac{t}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx}\Big|_{KE}$$
(3.12)

Así pues la diferencia de energía es:

$$\Delta E = KE_0 - E_1 \tag{3.13}$$

relación que puede escribirse como:

$$\Delta E = [S]t \tag{3.14}$$

donde [S], es el factor de pérdida de energía de retrodispersión y está definido de la siguiente manera:

$$[S] \equiv \frac{K}{|\cos\theta_1|} \frac{dE}{dx}\Big|_{E_0} + \frac{1}{|\cos\theta_2|} \frac{dE}{dx}\Big|_{KE}$$
(3.15)

Es importante señalar que esta es una aproximación para espesores muy pequeños.

Para incidencia normal del haz,  $\theta_1 = 0$  y  $\theta_2 = 180^\circ - \theta$ , la ecuación (3.15) se transforma en:

$$[S_0] = K \frac{dE}{dx}\Big|_{E_0} + \frac{1}{|\cos\theta|} \frac{dE}{dx}\Big|_{KE_0}$$
(3.16)

Una mejor aproximación puede lograrse si se evalúa dE/dx a una energía de incidencia promedio  $\overline{E}$  y una energía de salida promedio  $\overline{E}_0$  sobre las

trayectorias respectivas en la figura 3.5. Así, se define el factor de retrodispersión promedio  $[\bar{S}]$  como

$$[\bar{S}] = \frac{K}{|\cos\theta_1|} \frac{dE}{dx}\Big|_{\bar{E}} + \frac{1}{|\cos\theta_2|} \frac{dE}{dx}\Big|_{\bar{E}_0}$$
(3.17)

Con el uso de esta aproximación,

$$\bar{E} = \frac{E_0 + E}{2}$$
  $\bar{E}_0 = \frac{E_1 + KE_0}{2}$  (3.18)

Además de representar la profundidad ó espesor como t, dada en unidades de longitud (m). Existen otras formas de expresarla como es el caso de la densidad superficial de masa,  $\rho$ , y la densidad superficial atómica, N, expresadas de la manera siguiente, respectivamente:

 $ho(g/cm^2) = masa por unidad de área$ N(átomos/cm<sup>2</sup>) = número de átomos por unidad de área

Estas unidades derivadas se encuentran relacionadas a través del número de Avogadro,  $N_0$  y el peso molecular del blanco, M en la forma:

$$N = \frac{N_0 \rho}{M} \tag{3.19}$$

Por lo tanto, la pérdida de energía se puede expresar como  $dE/\rho dx$ , ó también, como dE/Ndx.

Algunas veces se utiliza el poder de frenado por densidad superficial atómica N, que se representa por la letra  $\varepsilon$ , y tiene la ventaja de ser independiente de la densidad volumétrica del material.

$$\varepsilon \equiv \frac{1}{N} \left( \frac{dE}{dx} \right) \tag{3.20}$$

La definición anterior permite escribir ecuaciones semejantes a las (3.16) y (3.17), pero con el factor [ $\varepsilon$ ] en vez de [S], para incidencia normal,  $\theta_1 = 0$ . Así la energía superficial se representa como:

$$[\varepsilon_0] = K\varepsilon(E_0) + \frac{1}{|\cos\theta|}\varepsilon(KE_0)$$
(3.21)

mientras que la aproximación de energía media, con  $\overline{E}$  y  $\overline{E}_0$  según las ecuaciones (3.18) es:

$$[\bar{\varepsilon}] = K\varepsilon(\bar{E}) + \frac{1}{|\cos\theta|}\varepsilon(K\bar{E}_0)$$
(3.22)

Si se tiene un blanco con más de un elemento, es necesario aplicar la regla de Bragg, la cual nos dice que la pérdida de energía se calcula sumando las pérdidas de energía de cada elemento multiplicadas por la abundancia de dicho elemento.

Este postulado se aplica en la escala atómica ó molecular en la siguiente manera:

$$\varepsilon^{A_m B_n} = m \varepsilon^A + n \varepsilon^B \tag{3.23}$$

Esta ecuación muestra la forma de calcular la sección eficaz de frenado  $\varepsilon^{A_m B_n}$  de un compuesto  $A_m B_n$  formado por *m* átomos de *A* y *n* átomos de *B*.  $\varepsilon^A$  y  $\varepsilon^B$  representan las secciones eficaces de frenado de los elementos *A* y *B*, respectivamente.

Cuando en un experimento RBS un haz de iones atraviesa una cierta capa de material bajo estudio, no todas las partículas estarán sometidas a interacciones idénticas con el material a pesar de que éstas lleven exactamente la misma energía. Esto provocara que la energía con la cual emergen del blanco después de la dispersión esté sujeta a variaciones o fluctuaciones (en inglés, energy straggling).

Estas fluctuaciones de energía van a restringir la resolución del método para determinar masas y profundidades. Hay algunas teorías encaminadas a delinear este fenómeno, pero por desgracia las mediciones válidas que las corroboren son escasas, en especial para compuestos.

La más simple de estas teorías es la desarrollada por Niels Bohr, en 1915, la cual establece el siguiente resultado:

$$\Omega_B^{\ 2} = 4\Pi (Z_1 e^2)^2 Z_2 N t \tag{3.24}$$

En esta ecuación  $\Omega_B$  es la fluctuación de energía de Bohr, la cual es la desviación normal del ensanchamiento de la energía, que se relaciona con el *ancho total a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés)*, a través de:

$$\Omega_B = \frac{FWHM}{2(2ln2)^{1/2}} = \frac{FWHM}{2.355}$$
(3.25)

#### 3.2.2 Análisis de un espectro RBS

El dispositivo experimental para realizar un experimento RBS se muestra en la siguiente figura 3.6.



Figura 3.6 Esquema del dispositivo experimental para RBS

En ella, se observa el haz de iones, generado por un acelerador de partículas, colimado y monoenergético con energía  $E_0$ . Las partículas se hacen incidir sobre un blanco que se encuentra en la cámara de análisis, que debe hallarse al vacío. En la muestra se quedan casi todas las partículas incidentes y sólo algunas son retrodispersadas. De estas últimas un porcentaje aún menor es captado por un detector de barrera superficial SBD, el cual se halla también dentro de la cámara y produce pulsos eléctricos de acuerdo a la energía con la cual las partículas abandonan el material. Al sistema analizador (SBD) se le conecta un preamplificador, el cual envía la señal al amplificador, que a su vez transfiere la señal al analizador multicanal. El analizador multicanal subdivide la magnitud de la señal en una serie de intervalos iguales que se definen como canales y realiza un conteo de las señales que están asociadas a las partículas en el intervalo de energías E y E + dE, siendo dE el ancho del canal. El número de cuentas registradas para cada canal (energía) corresponde a la altura del espectro. El conjunto de todos los canales forma el espectro RBS de la muestra de interés. Normalmente, el analizador multicanal ya se encuentra conectado a una computadora, con la cual es posible obtener el espectro RBS de la muestra, para posteriormente analizarlo mediante programas adecuados y así obtener las características de la muestra, tanto en concentración como en profundidad.

La forma y la altura del espectro encierran información cuantitativa del blanco. Existen diversas aproximaciones para obtener dicha información y por ello se comenzará con la más simple.

En la primera aproximación se considera que el blanco es una muestra gruesa y monoelemental, en la cual interesa conocer lo que sucede en la región cercana a la superficie. Se define  $\delta E_1$ , como el ancho del canal de energía del sistema de detección,  $\delta t$  es el grosor de una capa, y *H* es la altura del espectro. Mediante el uso de las ecuaciones (3.13), (3.14) y (3.16) es posible obtener una expresión que relacione  $\delta E_1$  con  $\delta t$ , llegando a los siguientes resultados:

$$\delta E_1 = K E_0 - E_1 \tag{3.26}$$

$$\delta E_1 = [S]\delta x = [\varepsilon]N\delta x \tag{3.27}$$

$$H = Q\sigma\Omega N\delta t \tag{3.28}$$

en donde la altura superficial *H* está directamente relacionada con el número total de iones incidentes *Q*, el ángulo solido del detector  $\Omega$ , la sección eficaz promedio  $\sigma$  evaluada en *E*<sub>0</sub> y la densidad superficial *N* $\delta$ *t*.

Y utilizando la ecuación (3.27) se obtiene:

$$H = \frac{Q\sigma\Omega N\delta E_1}{[S]}$$
(3.29)

ó también

$$H = \frac{Q\sigma\Omega\delta E_1}{[\varepsilon]} \tag{3.30}$$

Para el análisis a una profundidad mayor, el problema no es tan sencillo; sin embargo un procedimiento parecido al anterior lleva a la siguiente ecuación:

$$H = \frac{Q\sigma(E)\Omega N\delta(KE)}{[S(E)]}$$
(3.31)

o bien

$$H = \frac{Q\sigma(E)\Omega\delta(KE)}{[\varepsilon(E)]}$$
(3.32)

Las concentraciones ó la estequiometría de la película se pueden calcular tomando en cuenta la relación entre las alturas de los espectros. Así para el compuesto  $A_m B_n$  se pueden obtener las siguientes expresiones:

$$H_A = \frac{Q\sigma_A \Omega N_A \delta E_1}{[S]_A^{A_m B_n}} \tag{3.33}$$

$$H_B = \frac{Q\sigma_B \Omega N_B \delta E_1}{[S]_B^{A_m B_n}} \tag{3.34}$$

en donde  $\sigma_A$  y  $\sigma_B$ ,  $N_A$  y  $N_B$ ,  $[S]_A^{A_m B_n}$  y  $[S]_B^{A_m B_n}$  son las secciones eficaces, el número de átomos y los factores de pérdida de energía de los compuestos A y B, respectivamente.

Al dividir ambas ecuaciones se obtiene finalmente:

$$\frac{H_A}{H_B} = \frac{\sigma_A N_A [S]_B^{A_m B_n}}{\sigma_B N_B [S]_A^{A_m B_n}}$$
(3.35)

La utilidad de la medición de las alturas relativas es que hace innecesario conocer Q y  $\Omega$ , además cuando las películas delgadas se han mezclado ó han formado compuestos, se puede obtener una ecuación para las alturas relativas de su espectro RBS característico.

#### 3.3 Irradiación iónica

#### 3.3.1 Procesos de interacción de radiación con materia

Hay dos tipos básicos de radiación, ionizante y no-ionizante, la diferencia principal entre éstas dos radica en la cantidad de energía que éstas transportan consigo.

La radiación ionizante tiene una cantidad mayor de energía capaz de romper enlaces químicos, ocasionando ionización de átomos y produciendo radicales libres que puedan resultar en daños biológicos dentro de la materia.

En cambio, la radiación no ionizante no tiene la energía suficiente para producir ionización por lo que solo es capaz de aumentar la temperatura de los materiales mediante flujos de energía en forma de calor.

La materia está constituida por átomos, y la radiación ionizante interactúa con los núcleos y los electrones de los orbitales de los mismos con una probabilidad de ocurrencia que depende del tipo y energía de la radiación, así como también de la naturaleza del medio absorbente. En todos los casos los resultados de la interacción de la radiación con la materia son la ionización y/ó la excitación de los átomos del medio material así como la emisión de radiación secundaria (fotones, electrones Auger, rayos delta) debido a una posible desexcitación.

Los principales tipos de radiación ionizante se muestran en la siguiente tabla:

1	Electromagnética (rayos	masa = 0	No tienen carga
	gamma y x)		eléctrica
2	Neutrones	masa ≠ 0	No tienen carga
			eléctrica
3	Radiación beta (electrones	$masa \neq 0$	Tienen carga
	y positrones)		eléctrica
4	Partículas pesadas	masa ≠ 0	Tienen carga
	(protones, deuterones,		eléctrica
	partículas alfa y otros iones		
	pesados)		

Tabla 3.1 Principales tipos de radiación ionizante

La interacción de las distintas radiaciones con los electrones del material es el proceso común, debido a la abundancia de electrones en cualquier sustancia. Algunas veces, las radiaciones interactúan con los núcleos del material, en los casos raros en que esto sucede, existe la posibilidad de que el núcleo afectado se desplace de su posición original y origine un cambio de estructura en el material así como una posible generación de radiación secundaria.

A través de estos procesos, las radiaciones generalmente depositan casi la totalidad de su energía en las sustancias con que chocan. Un alto porcentaje de esta energía acaba como calor, elevando la temperatura del material; sin embargo, parte de la energía depositada también puede provocar reacciones químicas, cambios de estructura, y otras consecuencias menos importantes. La transferencia de energía al absorbente es altamente inhomogénea, formándose trazos, cuya forma y densidad depende de la radiación y de su energía inicial.

Las transferencias individuales de energía suceden fuera del equilibrio termodinámico, el tiempo en que una radiación deposita toda su energía es del orden de  $10^{-15}$ s, inferior al tiempo en el que fluye el calor en los materiales. Antes de una vibración completa de la molécula,  $10^{-13}$ s, pueden suceder procesos químicos rápidos o pre-térmicos, localizados dentro de unos cuantos nanómetros; posteriormente comienzan procesos de difusión,  $10^{-11}$ s, y reacciones químicas regidas por difusión, a mayores distancias del evento original.

Cuando las radiaciones incidentes llevan carga eléctrica (electrones, protones, partículas  $\alpha$ , etc.), ésta se deposita en el material absorbedor. Si se trata de un conductor ó semiconductor, la carga depositada rápidamente es neutralizada por las corrientes internas, pero si es un aislante, las cargas pueden permanecer en posición por largos tiempos, generando potenciales electrostáticos mientras no sean disipadas.

En ciertos casos, cuando la radiación inicial consta de átomos ó núcleos atómicos (iones positivos, partículas  $\alpha$ , protones, productos de fisión), éstos se introducen como impurezas en el material; dando lugar a cambios en su estructura, y a la creación de nuevos materiales de composiciones inusuales.

#### 3.3.2 Pérdida de energía

El conocimiento de la reducción de velocidad de los iones al atravesar la materia es de suma importancia en los métodos de análisis de materiales usando haces de partículas cargadas.

La física que hay detrás del fenómeno de "pérdida de energía" es compleja puesto que encierra múltiples interacciones entre el ión proyectil y las partículas cargadas (núcleos y electrones) del blanco, afectando directamente los análisis cuantitativos y composicionales.
Al avanzar el proyectil (con carga eléctrica) dentro del material, va perdiendo energía cinética gradualmente debido a interacciones con las numerosas partículas cargadas que va encontrando, principalmente electrones. Esto provoca una desaceleración gradual del proyectil, que va depositando energía a lo largo de su trayectoria, hasta que se frena por completo.

La importancia referente a los distintos procesos de interacción entre el ión y el entorno del blanco depende mayoritariamente de la velocidad del ión y de las cargas tanto del ión como los átomos del blanco. Si la velocidad del ión, v, es significativamente menor que la velocidad de Bohr,  $v_0$ , de los electrones atómicos, el ión se llevará dichos electrones y será neutralizado debido a la captura electrónica; por lo que la pérdida de energía promovida por colisiones elásticas con el núcleo del blanco, será el proceso dominante. Esta interacción con los átomos completos también se le conoce como frenado provocado por el núcleo, produce desplazamientos de los átomos completos originando daños estructurales y por lo tanto su descripción deberá estar basada en modelos de colisión.

Conforme la velocidad del ión va en aumento, la pérdida de energía descrita con anterioridad disminuye como 1/E y la pérdida de energía electrónica, colisiones inelásticas con los electrones atómicos, llega a ser la principal interacción. Este fenómeno físico produce ionización y excitación del material, resulta en el frenado electrónico del material y su descripción deberá estar basada en los mecanismos mediante los cuales una carga puntual, ó un átomo completo, deposita su energía en el plasma cuantizado de electrones que representa el material blanco.

A velocidades altas  $v \gg v_0$ , la carga del ión aumenta hasta que se despoja de sus electrones y, ocasiona que a una cierta velocidad, la pérdida de energía sea proporcional al cuadrado de la carga del ión. Los estudios realizados en torno a este tema han establecido una relación, llamada la fórmula de Bethe-Bloch, la cual tiene la siguiente forma general

$$dE/dx = NZ_2(Z_1e^2)^2 f(E/M_1)$$
(3.36)

donde *e* es la carga del electrón y  $f(E/M_1)$  es una función que depende únicamente del blanco.

Se define la pérdida de energía  $-dE_1/dx$  como la energía perdida por unidad de longitud recorrida. Por lo tanto tiene unidades de [MeV/cm],  $[eV/\mu m]$ . En la literatura  $-dE_1/dx$  también se conoce como poder de frenado, ecuación (3.9), y en este caso, la energía pérdida es denotada por  $\Delta E$ .

En base a la figura 3.7, se supone que el proyectil con energía inicial  $E_0$  cruza una capa delgada del material con espesor  $\Delta x$ , perdiendo en el proceso la cantidad de energía  $\Delta E$  y emergiendo con energía  $E_0 - \Delta E$ . Si se hace tender  $\Delta x$  a cero, la pérdida de energía  $-\Delta E_0/\Delta x$  se puede expresar como una derivada,  $-dE_0/dx$ .



Figura 3.7 Representación esquemática del proceso de pérdida de energía

La pérdida de energía total es la suma de la pérdida de energía electrónica y aquella promovida por el núcleo:

$$\left(-\frac{dE_0}{dx}\right)_t = \left(-\frac{dE_0}{dx}\right)_e + \left(-\frac{dE_0}{dx}\right)_n \tag{3.37}$$

Todas ellas son función de la energía de bombardeo  $E_0$ , y de los números atómicos del proyectil y del blanco.

La sección eficaz de frenado provocado por el núcleo a cierta energía E del ión (*en keV*) se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_n(E) = \frac{8.462Z_1Z_2S_n(E_r)}{(M_1 + M_2)(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})} eVcm^2 / 10^{15} atomos$$
(3.38)

donde  $E_r$  es la energía reducida y  $S_n(E_r)$  el frenado reducido provocado por el núcleo definidos por:

$$E_r = \frac{32.53M_2E}{Z_1Z_2(M_1 + M_2)(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})}$$
(3.39)

 $S_n(E_r)$  para  $E_r \leq 30 keV$ :

$$S_n(E_r) = \frac{ln(1+1.1383E_r)}{2(E_r+0.01321E_r^{0.21226}+0.19593E_r^{0.5})}$$
(3.40)

 $S_n(E_r)$  para  $E_r > 30 keV$ :

$$S_n(E_r) = \frac{\ln(E_r)}{2E_r}$$

Para calcular la sección eficaz de frenado provocado por el núcleo  $\varepsilon_n(E)$  a cierta energía *E*. Primero se evalúa  $E_r$  de la ecuación (3.39), después se sustituye este valor en la ecuación (3.40) para la  $S_n(E_r)$  correspondiente y finalmente se usa la ecuación (3.38) para obtener  $\varepsilon_n(E)$ .

La pérdida de energía electrónica para los iones de hidrógeno (*H*) y helio (*He*) es proporcional a la velocidad, debajo de 25 keV/uma y 1 keV/uma, respectivamente. Para iones pesados ( $Z_1 > 2$ ), la relación proporcional que se sigue con la velocidad es complicada de definir. Los efectos relativistas deben ser considerados por arriba de 10 MeV/uma. Estos efectos han sido tomados en cuenta en las respectivas formas de la ecuación de Bethe-Bloch.

La pérdida de energía dE/dx ó la sección eficaz de frenado  $\varepsilon$  se usan para relacionar la cantidad de energía  $\Delta E$  que pierden los iones al penetrar el blanco con el espesor de dicho material.

En principio los cálculos involucran integrales de la forma:

-

$$\Delta E = \int_{0}^{x} (dE/dx)dx \tag{3.41}$$

$$x = \int_{E}^{E_{0}} (dE/dx)^{-1} dE$$
 (3.42)

Dependiendo del espesor del blanco y de la variación del frenado en la región de energía del ión en cuestión, dE/dx o  $\varepsilon$  se puede evaluar ya sea tomando en cuenta la energía superficial  $E_0$  o una energía promedio,  $E_{av} = (E + E_0)/2$ .

Para una mayor exactitud, se realiza una integración numérica de las ecuaciones (3.41 y 3.42) para capas gruesas y cercanas al frenado máximo.

El espesor debe de tener las mismas unidades que el frenado, por ejemplo, se usa una densidad superficial  $Nt[10^{15}atomos/cm^2]$  si el frenado está dado en  $eVcm^2/10^{15}$  atomos.

En el caso de blancos delgados, donde el número de colisiones es pequeño, la aproximación de energía superficial produce  $\Delta E = dE/dx (E_0)\Delta x$  ó  $\Delta E = \varepsilon(E_0)Nt$ . El uso de la energía promedio  $E_{av} = E_0 - \Delta E/2$  proporciona la aproximación de energía promedio, obteniéndose  $\Delta E = dE/dx (E_{av})\Delta x$  ó  $\Delta E = \varepsilon(E_{av})Nt$ .

Para blancos gruesos, donde el número de colisiones es grande, se hace uso de la integración numérica que procede de la manera siguiente: Se estima el valor de  $\Delta E$  ( $\delta \Delta x \ \delta N t$ ), con el uso de las ecuaciones señaladas en el caso anterior. Se divide el blanco en *n* partes y con el uso de la aproximación de energía superficial se calcula tanto la energía perdida en la i-ésima sección,  $\Delta E_i$ , así como la energía total  $\Delta E$  en el blanco, mediante las siguientes expresiones:

$$\Delta E_i = dE/dx \, (E_{i-1}) \Delta x_i = \varepsilon(E_{i-1}) (Nt)_i \tag{3.43}$$

$$\Delta E = \sum_{1}^{n} \Delta E_i \tag{3.44}$$

en donde  $\varepsilon(E_{i-1})$  y  $dE/dx(E_{i-1})$  son la sección eficaz de frenado y la pérdida de energía evaluada tomando en cuenta la energía del ion en la sección (i-1).

# 3.3.3 Procesos de deformación de partículas al ser irradiadas con iones de silicio de alta energía

La irradiación iónica induce daños y cambios estructurales en los sólidos debido a las pérdidas de energía de los iones ligeros con energías de MeV por medio de ionización y colisiones atómicas que ocurren en la región cercana a la superficie de la muestra irradiada. Además, se ha observado que materiales vítreos amorfos como el dióxido de silicio y partículas coloidales de silicio pueden sufrir deformaciones extremas bajo la exposición con haces de alta energía.

Para el caso de muestras de dióxido de silicio coloidales, se ha visto que la pérdida de energía electrónica de los iones entrantes con energías de MeV inducen una deformación anisotrópica del material amorfo, en la que se contraen las dimensiones de la muestra irradiada paralelas al haz y se expanden aquellas que son perpendiculares a dicha dirección.

El proceso de deformación se explica en términos del modelo "Viscoelastic Thermal Spike Model" propuesto por van Dillen et al. [11], el cual plantea lo siguiente: el ión incidente causa excitaciones y ionizaciones electrónicas de los átomos del blanco a lo largo de la trayectoria descrita por él. Para energías iónicas del orden de MeV, la trayectoria del ión es aproximadamente lineal y se forma una estructura estrecha en forma cilíndrica alrededor del camino trazado por él con una temperatura de varios cientos de grados kelvin. Como consecuencia de la alta temperatura, se produce una expansión térmica de esta región dentro del medio elástico que lo rodea, que provoca la formación de una distribución de tensiones no isotrópicas y, por consiguiente, el desarrollo de una tensión local de corte. En el corto tiempo de vida ( $\sim 10 \ ps$ ) del choque térmico, este esfuerzo cortante se relaja por medio de un flujo viscoso Newtoniano, lo que lleva a la acumulación de tensiones viscosas que se congelan mediante un enfriamiento rápido de la región por la cual pasan los iones a alta energía. El resultado es una expansión plástica

muy localizada, perpendicular al eje del cilindro y una contracción a lo largo de dicho eje.

A nivel macroscópico, la deformación es el resultado del conjunto de efectos de un gran número de colisiones, por lo que es de esperarse que se tengan que promediar todas las variaciones estadísticas, ocasionando que las partículas deformadas sean excesivamente monodispersas tanto en tamaño como en forma.

# 3.4 Fotoluminiscencia y modelo de confinamiento cuántico en nanocúmulos de silicio.

## 3.4.1 Fotoluminiscencia

Se le llama fotoluminiscencia al proceso en el cual la radiación electromagnética produce el fenómeno de luminiscencia dentro del material. La luminiscencia es el proceso de emisión radiativa en los materiales, es decir, un material absorbe una energía mayor ó igual a la banda prohibida lo que provoca que los electrones de la banda de valencia sean excitados a estados energéticos más altos localizados en la banda de conducción, y después de un intervalo de tiempo dichos electrones excitados decaen a su estado de mínima energía mediante la emisión de energía en forma de fotones, es decir luz.

La excitación electrónica puede realizarse de varias maneras tales como: bombardeo electrónico (Cátodoluminiscencia), mediante calor (Termoluminiscencia), por polarización eléctrica (Electroluminiscencia) ó por radiación electromagnética (Fotoluminiscencia, FL).

Nombre	Mecanismo de excitación		
Fotoluminiscencia	Luz		
Cátodoluminiscencia	Electrones		
Radioluminiscencia	Rayos X, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$		
Termoluminiscencia	Calefacción		
Electroluminiscencia	Campo eléctrico ó corriente		
Triboluminiscencia	Energía mecánica		
Sonoluminiscencia	Ondas sonoras en líquidos		

Tabla 3.2 Principales procesos luminiscentes

La FL es una técnica poderosa, no destructiva, para medir las propiedades ópticas de materiales. El dispositivo experimental para realizar este análisis se muestra en la figura 3.8.



Figura 3.8 Esquema del dispositivo experimental para realizar estudios de PL

El haz de la fuente de excitación, que en este caso es un láser intenso, es dirigido hacia la muestra por medio de la desviación que sufre por la acción de un espejo. La energía que llegue al material debe ser igual ó mayor a la de la banda prohibida de la muestra para que ésta irradie energía con distintas longitudes de onda. Parte de esta luz se dirige por medio de un colimador hacia unos lentes de enfoque, posteriormente hacia una rejilla de entrada, para finalmente incidir en un espectrómetro y un detector.

El espectro que se obtiene relaciona la intensidad de fotoluminiscencia con la longitud de onda de la radiación que emite el material.

Los estudios de fotoluminiscencia visible (PL, por sus siglas en inglés) en las nanoestructuras de silicio son resultado del efecto de confinamiento cuántico, el cual predice que las energías de los límites inferior de la banda de conducción y superior de la banda de valencia se colapsan al desaparecer dichos estados produciendo un incremento en la banda prohibida.

#### 3.4.2 Confinamiento cuántico en nc-Si

En semiconductores, la luminiscencia ocurre cuando un electrón se recombina con un hoyo para producir un fotón. Sin embargo, en los semiconductores con banda prohibida indirecta tales como el silicio (Si), la parte inferior de la banda de conducción y la banda superior de la banda de valencia no ocupan la misma posición, por lo que la recombinación radiativa requiere la participación de un fonón. Como resultado, el tiempo de vida es mayor (típicamente milisegundos) y sólo se producen señales de luz fuera del rango del visible por lo que se espera que no se puedan diseñar dispositivos luminosos que sean eficientes.



Figura 3.9 Proceso de recombinación radiativa de un semiconductor con banda prohibida indirecta

La necesidad de crear dispositivos optoelectrónicos eficientes y de menor escala ha hecho que la ciencia de materiales realice investigaciones exhaustivas sobre los semiconductores capaces para cumplir con estas metas. Esto lleva a la conclusión de que las nanoestructuras de silicio presentan un aumento en la velocidad de recombinación radiativa debido a su efecto de confinamiento cuántico.

La probabilidad de que un par electrón-hoyo (e-h) se recombine emitiendo un fotón depende de la competencia entre los procesos radiativos y no radiativos. La recombinación no radiativa, que implica la generación de fonones, incluye procesos extrínsecos tales como la recombinación ocasionada por defectos del material ó por enlaces libres localizados en la superficie y fenómenos intrínsecos tales como la recombinación Auger.

Los procesos radiativos suelen ser despreciables en comparación con los no radiativos en los semiconductores de banda prohibida indirecta como Si, en relación con aquellos de banda prohibida directa.

El empleo de las nanoestructuras de silicio mejor conocidas como puntos cuánticos (QDs, por sus siglas en inglés) llamadas así debido a que presentan confinamiento cuántico en las tres dimensiones espaciales, mejora la emisión de luz en el silicio dado que disminuye la concentración de portadores libres capaces

de generar recombinaciones no radiativas y aumenta la velocidad de la recombinación radiativa.

La emisión de luz dentro de la nanoestructura se puede generar ya sea dentro del mismo QD, de su superficie ó de un centro luminoso localizado a cierta distancia fuera del punto cuántico.

En el primer caso, el excitón que se forma por la atracción coulombiana entre el electrón y el hoyo confinado dentro del mismo punto desaparece emitiendo un fotón. La energía del fotón emitido es cercana a la banda prohibida del punto, la cual incrementa conforme el QD disminuye de tamaño debido al confinamiento cuántico.

En el segundo caso, un estado superficial captura el electrón ó el hoyo ó ambos, donde éstos se combinan radiativamente. Un claro ejemplo serían los enlaces Si = 0 que se forman cuando los Si QDs entran en contacto con oxígeno.

Los estados electrónicos asociados con ese enlace superficial aparecen dentro de la banda prohibida siempre y cuando el tamaño del punto sea lo suficientemente pequeño. La captura electrónica se piensa que ocurre en un tiempo rápido (posiblemente en subpicosegundos) por lo que la energía luminiscente medida incrementa de forma más lenta que la energía de la banda prohibida hasta que se llega a la saturación. Estudios adicionales han demostrado que el número de enlaces Si = 0 en la superficie cambia ligeramente los niveles de energía disponibles pero no altera este panorama.

En el tercer y último caso, la energía se transfiere del QD a un centro luminoso que puede estar localizado algunos angstroms ó nanómetros lejos de la nanoestructura. Tal transferencia de energía se puede llevar a cabo por medio del mecanismo Forster ó una transferencia directa de energía. Un ejemplo importante es el de los átomos de *Er* en *SiO*<sub>2</sub> localizados en las proximidades de un QD. El tiempo que tarda en transferirse la energía tiene lugar en la escala del microsegundo y genera luminiscencias eficientes cerca de 1.5  $\mu m$ .

#### 3.4.3 Modelo de Confinamiento Cuántico (QCE)

Cuando los electrones en un material se encuentran restringidos a moverse en una región pequeña del espacio se dice que están confinados. Y cuando esta región es tan pequeña que es comparable con la longitud de onda asociada al electrón (llamada longitud de De Broglie), entonces comienza a observarse lo que se denomina "comportamiento cuántico" (véase apéndice 7.3).

Existen varias teorías para explicar el fenómeno de luminiscencia en los nc-Si, sin embargo, la más utilizada es la *aproximación de masa efectiva (EMA-Effective Mass Approximation)* dado que es posible realizar comparaciones con valores experimentales de absorción ó emisión. Esta aproximación toma en cuenta barreras de potencial infinitas en la superficie de los nc-Si y bandas de energía parabólicas.

Según esta teoría, en el caso de pozos cuánticos ó nanocúmulos de Si/SiO<sub>2</sub>, la energía de la banda prohibida óptica, *E*, de los Si QDs (par electrón-hueco) se puede expresar como:

$$E(eV) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2} \left( \frac{1}{m_e^* + m_h^*} \right)$$
(3.45)

En el caso de confinamiento en tres dimensiones la ecuación (3.45) se representa como:

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \left( n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right)$$
(3.46)

y para el nivel de energía mínima  $(n_x = n_y = n_z = 1)$  se obtiene:

$$E_{1,1,1} = 3\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \tag{3.47}$$

Entonces la ecuación del la banda prohibida óptica en tres dimensiones para el par electrón-hueco es:

$$E(eV) = E_g + 3\frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_e^* + m_h^*}\right) = E_g + \frac{C}{a^2}$$
(3.48)

donde  $C = 3 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^* + m_h^*}\right)$  se le conoce como constante de confinamiento y  $E_g$ es la banda prohibida del material en estado natural.

# 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los fundamentos teóricos y el procedimiento experimental de cada una de las técnicas que condujeron a la preparación y al análisis de las muestras bajo estudio.

## 4.1 Preparación de las muestras

Este trabajo experimental se desarrolló en el Instituto de Física (IFUNAM) y en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM. Las películas de nitruro de silicio se prepararon usando un sistema RPECVD manufacturado por MV-Systems Inc. (CO, USA), el dispositivo experimental se muestra en la figura 4.1. Las películas se crecieron sobre sustratos de cuarzo, usando una presión de trabajo de 300mTorr, la temperatura del sustrato fue de 300°C y se varió la potencia de la fuente de radio frecuencia de 50 a 300 W.



Figura 4.1 Dispositivo RPECVD utilizado para la implantación de las nanopartículas de silicio en nitruro de silicio

Los gases argón (Ar) y amoniaco (NH<sub>3</sub>) se alimentaron por la parte superior de la cámara, mientras que los gases hidrógeno (H<sub>2</sub>) y diclorosilano (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) se alimentaron a un costado y debajo del plasma por medio de un anillo dispersor localizado encima del porta substrato. Los flujos de los gases precursores se mantienen constantes y sus valores se muestran en la tabla 4.1.

Gas	Flujo [sccm]		
H <sub>2</sub>	20		
Ar	150		
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5		
NH <sub>3</sub>	50		

Tabla 4.1 Flujos de gases que intervienen en el proceso

Se fabricaron cuatro películas variando la potencia de la señal de radiofrecuencia y el tiempo de depósito con el fin de analizar los efectos que estas condiciones de operación ejercen sobre las muestras bajo estudio, estos parámetros experimentales se muestran en la tabla 4.2.

Muestra	Presión	Potencia [W]	Temperatura	Tiempo [min]
	[mTorr]		[°C]	
151105	300	300	300	20
161105	300	200	300	30
181105	300	100	300	80
231105	300	50	300	150

Tabla 4.2 Condiciones de operación bajo las cuales se fabricaron las películas de nitruro de silicio nanoestructurado

### 4.2 Acelerador Pelletron

El acelerador Pelletron modelo 9SDH-2 es un acelerador tándem electrostático de 3 MV equipado con dos cadenas cargadas Pelletron, que pueden entregar 300 µA a la terminal. El equipo fue fabricado por *National Electrostatics Corporation (NEC)* y maneja la configuración estándar diseñada por dicha empresa, dado que es el sistema más adecuado para las investigaciones que se llevan a cabo dentro del Instituto de Física de la UNAM.

El acelerador consiste de una estructura con soporte aislante de alto voltaje, un sistema de carga que produce el alto voltaje y un tubo al vacío donde se produce la aceleración de los iones del haz que se introducen en él. En el centro del acelerador está la terminal de alto voltaje y a cada lado están los tubos de aceleración de baja y alta energía.



Figura 4.2 Acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM

El principio de operación de este acelerador es el siguiente [*NEC – CORP*]. El haz se produce en una fuente de iones negativos donde estos experimentan una preaceleración a energías que están entre 40 keV y 80 keV, antes de introducirse al acelerador. Posteriormente, el haz entra a la sección de baja energía del acelerador, donde los iones negativos se aceleran debido a la presencia de una terminal de alto voltaje cargada positivamente. Una vez dentro de la terminal, los iones negativos penetran a un dispositivo llamado *stripper* donde se les extraen dos o más electrones, transformándose en iones positivos. Una vez que estos iones positivos salen del *stripper*, son repelidos por la terminal de alto voltaje e ingresan a la segunda etapa de aceleración. Este tipo de aceleradores con dos etapas tienen la gran ventaja de provocar un aumento considerable en la energía de los iones.



Figura 4.3 Esquema que representa la sección de alto voltaje y el *stripper* del acelerador Pelletron

La finalidad de la fuente de iones es producir partículas positivas o negativas provenientes de cualquier átomo neutro. El tipo de fuente que se use en

el acelerador depende principalmente de la masa y carga del ion que se quiera producir.

El Pelletron consta de dos fuentes generadoras de iones, localizadas a +30° y -30° con respecto al eje del acelerador [AOLI1997]. Dichos equipos se describen a continuación [ALOP2004]:

- Fuente de iones secundarios producidos por erosión iónica debida al Cesio (SNICS, por sus siglas en inglés): En esta fuente se produce cesio en fase vapor proveniente de un horno de cesio que se halla en un área cerrada entre un cátodo refrigerado y una superficie caliente que sirve como ionizador. Parte de este vapor es condensado frente al cátodo y otra parte de éste es ionizado por la superficie caliente. El cesio ionizado es acelerado hacia el cátodo, el cual mediante una erosión iónica sacará partículas, generalmente positivas ó neutras, del material que se encuentra en el cátodo, las cuales conforme pasan a través de la capa de cesio condensado atraerán electrones, produciendo finalmente un haz de aniones (iones negativos).
- Fuente de radiofrecuencia (NEC Alphatross): En este proceso un gas ó una mezcla de gases se almacenan dentro de una botella de cuarzo para que posteriormente un oscilador de radiofrecuencia (RF), conectado a la botella de cuarzo, disocie el gas. La generación de un haz continuo se consigue por medio de la aplicación de una diferencia de potencial (usualmente entre 2-6 kV) que empuja los iones afuera de la cámara a través de la abertura de salida. Para producir un haz negativo, se inyecta el haz positivo inmediatamente dentro de una celda de intercambio de carga construida con rubidio.

El acelerador necesita que se genere una gran diferencia de potencial sin que se produzcan descargas eléctricas por lo que es de vital importancia la presencia de un material aislante dentro de la terminal de alto voltaje. Esto se consigue por medio del uso de hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>), el cual es un gas que presenta una elevada rigidez dieléctrica y por consiguiente una baja conductividad eléctrica.

Se usan bombas turbomoleculares, con una presión base de  $1 \times 10^{-8}$  Torr, en el acelerador, fuentes y las líneas del haz; dado que se requiere la producción de un sistema de alto vacío que prevenga la presencia de otros tipos de átomos y moléculas que disminuyan la velocidad de las partículas a acelerar.

La formación de alto voltaje en el Pelletron se consigue por medio de uno ó más cinturones formados por capsulas metálicas (pellets) y plásticas (nylon aislante) alternadas. Las cadenas Pelletron se cargan por medio de un esquema de inducción semejante al empleado por el generador electrostático que inventó Robert J. Van de Graaff en 1929 [*JMIR*1996].



Figura 4.4 Líneas de análisis localizadas en el acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM

El acelerador cuenta con tres líneas de análisis para diversos estudios aunque las líneas más usadas son las localizadas a +15° y -15° con respecto a la dirección del haz y son utilizadas para implantación y análisis de materiales, respectivamente. Aquella a -15° cuenta con una cámara para realizar técnicas de origen nuclear como RBS, ERDA, NRA, PIXE, canalización, etc.; entretanto la otra línea sirve para la implantación de iones.

Las múltiples aplicaciones que el Pelletron ha tenido en los últimos años se debe en gran parte a las ventajas que éste posee en relación con otros aceleradores electrostáticos como es el caso de su antecesor, el acelerador Van de Graaff.

La formación de alto voltaje por medio de una cadena formada por pellets de carga y no por una banda de hule lo convierte en un sistema mucho más estable y con una mayor capacidad de generación de voltaje.

### 4.2.1 Cámara RBS

La cámara de análisis RBS está constituida por un detector de estado sólido, un sistema electrónico asociado al detector, un sistema de vacío asociado a la cámara, un colimador del haz y un portamuestras.

En la figura 4.5 se muestra la geometría usada para esta técnica, en donde se aprecia que el portamuestras es perpendicular a la dirección del haz y que el detector de las partículas alfa retrodispersadas se halla a un ángulo de 167° con respecto a esta misma dirección.



Figura 4.5 Representación esquemática de la cámara RBS

Como se mencionó anteriormente, las señales producidas por el detector son amplificadas por el sistema electrónico de éste, constituido por el preamplificador y el amplificador, posteriormente son enviadas a un analizador multicanal y finalmente a una computadora que genera los espectros RBS.

Al igual que el tubo acelerador, la cámara de experimentación debe contar con un sistema de vacío por lo que el portamuestras tiene un dispositivo que permite retirarlo sin la necesidad de realizar vacío entre cada corrida. Este dispositivo consiste en una pequeña cámara donde se aloja el portamuestras, el cual se cierra por medio de una válvula, de tal manera que queda aislada la cámara de experimentación. Para retirar el portamuestras de la cámara principal es necesario cerciorarse de que la muestra se halle dentro de esta cámara y que se corte el vacío sólo en esta parte del sistema. Cuando se requiera colocar nuevamente el portamuestras dentro de la cámara de experimentación es necesario realizar el mismo procedimiento pero de manera opuesta procurando que antes de abrir la válvula que comunica a ambas cámaras se produzca un vacío en todo el sistema.



Figura 4.6 Cámara RBS del acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM

El detector es un instrumento utilizado para caracterizar y cuantificar la radiación que proviene de las interacciones que se producen entre el proyectil y los átomos del blanco.

Un detector puede verse como una "caja negra" que recibe una cierta radiación ionizante (fotones γ ó X, electrones, átomos ionizados, etc.) y que envía información sobre el tipo de radiación que incidió sobre él. La interacción de la radiación con el detector ocasiona ionización y excitación de los átomos del dispositivo, lo cual produce cargas libres que serán recolectadas para formar una señal eléctrica. La información de la muestra en estudio se conocerá por medio del procesamiento de dichas señales eléctricas.

Uno de los factores más importantes para tener buenas resoluciones en la detección de radiación es la producción de un gran número de cargas libres.

Una opción ha sido el uso de detectores de barrera superficial construidos a base de semiconductores como Si y Ge, siendo estos últimos los que dan mejores resoluciones en la actualidad.



Figura 4.7 Representación esquemática de un detector de barrera superficial

## 4.3 Caracterización de las muestras usando RBS

Los experimentos RBS se llevaron a cabo en el acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM. En la figura 4.5 se muestra la geometría usada para efectuar el análisis de las muestras. Se usaron partículas alfa como proyectiles con una energía de 3MeV a un ángulo de incidencia normal a la superficie de la muestra. Se empleó un haz colimado de 2 mm de diámetro con una corriente de 50 nA y una carga eléctrica de 30  $\mu$ C. Se colocó un detector de barrera superficial OXFORD 50-11 a una distancia de 12 cm de la muestra, con un ángulo sólido ( $\Omega$ ) de 3msr y una resolución de 15 keV para detectar las partículas a un ángulo de retrodispersión de 167°.



Figura 4.8 Acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM

El análisis de los espectros se realizó por medio del programa SIMNRA [*MMAY*1999], el cual permite calcular las composiciones elementales de las muestras por medio de un espectro RBS teórico que se construye en base a las condiciones de operación del experimento tales como el tipo de proyectil y su energía, el ángulo de incidencia y de retrodispersión, el ángulo sólido del detector y así como su resolución.

El mecanismo que se sigue para realizar este estudio se basa en la simulación de un espectro RBS teórico tomando como referencia una composición elemental próxima al valor real, las condiciones de operación ya señaladas, y una energía de calibración que consiste en simular un espectro de una estructura de silicio con alto grado de pureza. El objetivo consiste en realizar iteraciones de la composición elemental y del número de partículas incidentes\* ángulo sólido hasta que el espectro teórico quede alineado y se asemeje al espectro experimental, logrando con ello caracterizar el blanco.

#### 4.4 Irradiación iónica a altas energías

Los estudios de irradiación iónica se llevaron a cabo en el acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM.

Sólo se irradiaron las muestras 151105 y 231105 ya que son las películas que se fabricaron con las condiciones límites de operación.

El proceso se efectuó a temperatura ambiente con iones de silicio Si<sup>3+</sup> a una energía de 8 MeV en dirección a la normal de la superficie de las películas, una presión de  $1 \times 10^{-7}$  Torr y con afluencias de  $1 \times 10^{14}$ ,  $5 \times 10^{14}$  y  $1 \times 10^{15}$  *átomos/cm*<sup>2</sup>.

## 4.5 Estudios de Fotoluminiscencia

Los estudios de fotoluminiscencia se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

En la figura 4.9 se muestra el dispositivo experimental usado para llevar a cabo este análisis.

La fuente de excitación fue un láser de He-Cd de longitud de onda ( $\lambda$ ) de 325 nm, y una potencia de 10 mW. El haz se concentró sobre la muestra por medio de una lente esférica y unos filtros neutros que ayudaron a dirigir la intensidad del haz del láser. La radiación emitida por la muestra en dirección normal a su superficie se concentra en la rendija de entrada del monocromador doble, a través de una segunda lente esférica. El detector que se usó consiste en un fotomultiplicador el cual se enfrió termoeléctricamente y se acopló a un contador de fotones.



Figura 4.9 Representación esquemática del sistema FL

El objetivo de este estudio es observar el proceso de luminiscencia en las películas irradiadas. Por esta razón se seleccionó únicamente la muestra 151105 para realizar esta investigación, ya que esta película nos brinda un panorama general de los fenómenos físicos que ocurren en dichas nanoestructuras.

#### 4.6 Espesor de las muestras

El espesor de las muestras bajo estudio se calculó mediante un perfilómetro marca Sloan Dektak IIA. Se cubrió una zona del sustrato durante la formación de la película por RPECVD y por medio de este aparato se midió el escalón generado.

#### 4.7 Microscopía de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

#### 4.7.1 Fundamentos

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite caracterizar la materia a escala nanométrica, es decir a niveles atómicos.

El microscopio electrónico es un instrumento científico que utiliza un haz de electrones de alta energía para examinar objetos muy pequeños con excelente resolución.

Las limitaciones que surgieron por parte de los microscopios ópticos a principios del siglo XX, en cuanto a su baja resolución, impulsó la creación del microscopio electrónico. El desarrollo de la mecánica cuántica, en particular la dualidad onda-partícula establecida por Luis de Broglie, fue el factor determinante que puso de manifiesto la utilización de electrones como fuente de iluminación, en lugar de la luz empleada en los microscopios ópticos.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) fue la primera clase de microscopio electrónico que se desarrolló en 1936 por Max Knoll y Ernst Ruska. Su diseño es semejante al microscopio óptico de transmisión con la notable diferencia de que se usa un haz de electrones en lugar de luz para observar la muestra y que el sistema de lentes consiste en la generación de campos electromagnéticos que interactúan con los electrones, en lugar de las lentes hechas a base de vidrio en las que se hace incidir un haz de luz.

El límite de resolución de un microscopio ( $\delta$ ) está dado por la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{0.61 \times \lambda}{N_A}$$

en donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los electrones del haz y  $N_A$  es la apertura numérica.

Por lo que su poder de resolución es del tamaño de su longitud de onda y tomando en cuenta los fundamentos de la mecánica cuántica, se establece como:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

en donde h es la constante de Planck, p el momento, V el voltaje de aceleración, e la carga del electrón y m la masa del electrón.

Esta última ecuación muestra claramente que la longitud de onda de los electrones depende del voltaje de aceleración que se le aplique al microscopio, la cual varía de 100 kV hasta 1 MV, en el caso del TEM.

El funcionamiento del microscopio electrónico se basa en las interacciones que se presentan entre los electrones y los átomos de la muestra, las cuales producen una gran cantidad de choques para dar origen a una serie de reacciones que se presentan en forma de radiación.

La manera en que la energía se propaga depende básicamente del tipo de colisión que se presente entre las partículas cargadas (electrones y núcleos) originándose procesos elásticos e inelásticos en los que intervienen la formación de electrones transmitidos, electrones dispersados, electrones secundarios, procesos de luminiscencia, etc.

En la figura 4.10 se presentan las interacciones posibles entre los electrones y la película bajo estudio.



**Electrones transmitidos** 

Figura 4.10 Posibles interacciones entre el haz de electrones y los átomos de la muestra

El funcionamiento del TEM se explica por medio de los principales componentes que lo constituyen, los cuales se describen a continuación:

## a) Fuente de electrones

La parte medular del TEM es la fuente de electrones, su función es promover un haz intenso de electrones de alta energía. Consiste de un filamento en forma de "V" hecho principalmente de tungsteno (W), rodeado de un electrodo Wehnelt que hace las veces de un electrodo de control. Actualmente existen dos tipos de cañones electrónicos: la fuente de emisión termoiónica y la fuente de emisión de campo.

La fuente de emisión termoiónica es el sistema más usado a nivel laboratorio y opera de la manera siguiente: se le aplica un potencial eléctrico positivo al ánodo, mientras que el cátodo (filamento) es calentado hasta que se produzca una corriente de electrones. Posteriormente los electrones son acelerados por efecto del potencial positivo hacia el ánodo y debido al potencial negativo del electrodo de control, los electrones son repelidos en dirección paralela al eje óptico. Después una considerable cantidad de electrones se concentra en el espacio comprendido entre la punta del filamento y el electrodo Wehnelt que se denomina carga de espacio. Finalmente tales electrones depositados en la parte inferior de la carga de espacio pueden salir del cañón de electrones a través del pequeño orificio del electrodo de control y bajar al sistema microscópico para ser usados en la formación de imágenes.

Es importante señalar que el electrodo Wehnelt es considerado como una lente electrostática porque es ahí donde se presenta el primer punto focal denominado "crossover". Por lo tanto, éste establecerá el diámetro del haz a lo largo de la columna; entre más pequeño sea este crossover, más fino será el haz incidente en la muestra influyendo en el valor de resolución que se puede obtener en una imagen.

#### b) Lentes condensadoras

El sistema de iluminación consta de dos lentes y una apertura, su función es controlar el tamaño y la convergencia del haz.

La primera lente crea una imagen disminuida del crossover y controla el mínimo tamaño del diámetro del haz de los electrones (tamaño de spot) que se podrá obtener en el resto del sistema condensador.

La segunda lente por su parte, dirige la convergencia del haz en la muestra y el diámetro de la superficie iluminada así como también contribuye a disminuir la aberración cromática al igualar la longitud de onda de los electrones incidentes para así obtener un haz monocromático.

Finalmente, la apertura condensadora controla la fracción del haz que incide sobre la muestra al cambiar el tamaño de spot con el objetivo de mejorar la imagen y la intensidad de iluminación.

## c) Bobinas deflectoras

Las bobinas deflectoras sirven para alinear el cono de iluminación hacia el eje óptico y así disminuir las contribuciones de las aberraciones a la imagen final. Esta alineación se realiza desde el panel de control con las perillas de iluminación.

# d) Interacción de los electrones con la muestra

Las señales responsables de la formación del contraste, difracción y alta resolución de las imágenes en el TEM son los electrones transmitidos y los difractados.

Los electrones transmitidos son aquellos electrones que no sufren desviación alguna al atravesar la muestra, es decir no interaccionan con los átomos del material.

Los electrones difractados son aquellos electrones que sufren dispersión elástica en ángulos que siguen la ley de Bragg:  $n\lambda = 2d \sin \theta$ .

# e) Lente y apertura objetiva

La lente objetiva es la lente primordial del TEM, su función radica en formar la imagen de la muestra.

La función de la apertura objetiva es seleccionar aquellos electrones que contribuyen a la formación de la imagen y por ende mejoran el contraste de la imagen final. Esto último se consigue al bloquear todos los electrones con excepción de los transmitidos, en el caso de muestras amorfas, y por medio de la producción de contraste por difracción, al bloquear los electrones tanto transmitidos como difusos, en el caso de muestras cristalinas.

## f) Bobinas de inclinación

Las bobinas de inclinación mantienen los haces transmitido y difractado alineados respecto al eje óptico.

Esto permite disminuir tanto las aberraciones como la falta de simetría en el patrón de difracción. Así mismo, su función es indispensable en la técnica de campo oscuro, puesto que alinea el haz difractado que ha sido desviado a un ángulo 20 respecto al eje óptico.

## g) Lentes intermedias y proyectoras

Las lentes intermedias y proyectoras amplifican la imagen inicial formada por la lente objetivo. En el caso del TEM, este aumento puede variar de algunos cientos hasta cientos de miles y no todas las lentes son necesarias cuando se usan pequeñas magnificaciones.

Las lentes intermedias se enfocan en la imagen inicial formada por el lente objetivo ó en el patrón de difracción formado en el plano focal del objetivo. Esto determinará si la pantalla del microscopio presenta una imagen ó un patrón de difracción.

## h) Sistemas de detección

Todos los microscopios cuentan con una pantalla cubierta de material electrofosforescente que permite observar directamente la interacción de los electrones con la muestra.

Algunos otros sistemas de grabación consisten en:

• El manejo de placas fotográficas las cuales son impresas y reveladas en forma convencional.

• El uso de un CCD el cual es un detector de centello que recibe la energía del haz transformándola a información digital que puede ser traducida mediante un software específico.





## 4.7.2 Formación de la alta resolución (HRTEM)

El HRTEM es una variación del TEM que permite visualizar la estructura atómica de muestras cristalinas y amorfas.

Para hacer uso de esta técnica, en el TEM, la apertura objetiva debe de permitir el paso de varios haces difractados junto con el haz transmitido. La imagen se forma por las respectivas diferencias de intensidad y de fase que provocan las interferencias entre estos haces en el plano imagen.

En el caso de muestras cristalinas esta técnica permite medir de manera directa las distancias interatómicas, los ángulos entre los planos y la orientación cristalográfica.

## 4.7.3 Imágenes HRTEM

Los estudios de HRTEM se llevaron a cabo en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM.

El dispositivo utilizado fue un microscopio marca JEOL JEM-2010F FasTEM que opera a 200kV y está equipado con una cámara digital GATAN para la adquisición de imagen (versión 3.7.0).

# **5. RESULTADOS**

A continuación se presentan los resultados obtenidos por medio de los trabajos experimentales que se desarrollaron a lo largo de esta investigación.

Este capítulo se divide básicamente en dos partes, la primera corresponde a la caracterización de las muestras nanoestructuradas por medio de las técnicas RBS y perfilometría; mientras que la segunda se enfoca en el análisis de las muestras una vez irradiadas por medio de las micrografías HRTEM y los estudios de fotoluminiscencia.

#### 5.1 Caracterización de las muestras

#### 5.1.1 Estudios RBS

El objetivo principal de la caracterización correspondiente a las películas nanoestructuradas es analizar las posibles diferencias que existan en términos de la composición química y la morfología de las muestras formadas así como los efectos que dichas variaciones ejercen sobre el proceso de irradiación iónica.

Los resultados obtenidos por medio de los estudios RBS se presentan en las siguientes tablas y figuras. Las primeras brindan información acerca de la composición elemental de cada una de las capas que forman a las muestras bajo estudio, así como el espesor de cada una de éstas. Mientras que las segundas presentan los espectros RBS de cada una de las películas de nitruro de silicio nanoestructuradas.

Dado que con la técnica RPECVD es difícil formar un nitruro de silicio totalmente estequiométrico y uniforme, en la tabla 5.1 se presentan diferentes capas con diferentes composiciones para cada muestra. Una de las ventajas de realizar un análisis usando la técnica RBS es la posibilidad de analizar la composición de la muestra en todo su espesor.

Muestra	Сара	Espesor	Si	CI	Ν
		[1E15			
		átomos/cm <sup>2</sup> ]			
151105	Primera	3600.00	0.55	0.12	0.33
	Segunda	1200.00	0.55	0.01	0.44
	Tercera	13000.00	1.00	0	0
161105	Primera	4000.00	0.60	0.11	0.29
	Segunda	2100.00	0.55	0.072	0.378
	Tercera	12000.00	1.00	0	0
181105	Primera	4600.00	0.40	0.09	0.51
	Segunda	800.00	0.40	0.010	0.590
	Tercera	13000.00	1.00	0	0
231105	Primera	2900.00	0.42	0.08	0.50
	Segunda	1050.00	0.43	0.012	0.558
	Tercera	14000.00	1.00	0	0

Tabla 5.1 Composición elemental y espesor de cada una de las capas que forman

a las muestras bajo estudio



Figura 5.1 Espectro RBS de la muestra 151105


Figura 5.2 Espectro RBS de la muestra 161105



Figura 5.3 Espectro RBS de la muestra 181105



Figura 5.4 Espectro RBS de la muestra 231105

Los resultados más importantes de este estudio arrojados por la tabla 5.1 se detallan en los siguientes incisos:

- Los elementos abundantes en las muestras son el silicio y el nitrógeno, mientras que sólo se forman algunas trazas de cloro. El cloro proviene de la molécula de diclorosilano, que es el precursor del silicio.
- 2) La cantidad de cloro disminuye de la primera a la segunda capa en la misma proporción en la que el nitrógeno sufre un cambio en forma viceversa, lo que hace pensar que el nitrógeno presenta una mayor difusión en la muestra.
- El silicio crecido en la primera y segunda capa no tiene variaciones significativas.
- 4) El espesor de la segunda capa siempre es menor al de la primera capa.

5) Las variaciones inversas en la potencia de la señal de radiofrecuencia y en el tiempo de operación no produjeron cambios relevantes tanto en la composición elemental así como en el espesor de cada una de las películas preparadas.

Un análisis muy detallado de estos argumentos se puede obtener con la ayuda de los espectros RBS. En los siguientes apartados se brinda una breve explicación de la justificación de dichos resultados:

- La composición elemental de las muestras, señalada en la tabla, es un ejemplo claro de que realmente se fabricaron nanoestructuras de silicio implantadas en nitruro de silicio. Esto se comprueba al observar que los datos experimentales ajustan bastante bien con los espectros elementales del silicio y del nitrógeno y sólo una pequeña porción con el cloro. La ventaja de construir los espectros elementales es que permite analizar la variación en la composición de cada uno de los elementos que constituyen a las capas que forman a las películas.
- Existe una mayor cantidad de cloro en la primera capa debido a que este elemento tiene una gran masa atómica y por lo tanto se adsorbe en mayor proporción en la capa más superficial de la película. Su espectro característico se presenta a energías altas en cada una de las respectivas gráficas RBS ya que las partículas alfa pierden menos energía al chocar con los átomos de cloro y salen retrodispersadas con energías mayores hacia el detector de barrera superficial.
- Se tiene una mayor presencia de nitrógeno en la segunda capa puesto que es un elemento más ligero que el cloro y se difunde con mayor facilidad hacia la capa más cercana al sustrato. Su espectro elemental se halla a energías más bajas debido a que las partículas alfa que colisionan en mayor medida con el nitrógeno pierden más energía al interactuar con las

partículas cargadas, pues sus masas están más cercanas, y por consiguiente llegarán al detector con una menor energía en relación a las dispersadas por el cloro.

- No existen variaciones significativas en la estadía del silicio dentro de las primeras dos capas debido a que éste es el elemento base por medio del cual se formaron las películas y se generaron los espectros. La última capa de cada espectro corresponde al sustrato de silicio, formado en su totalidad por este elemento.
- Al analizar la variación en la composición elemental de la primera a la segunda capa, se ve que la cantidad de cloro disminuye considerablemente de tal manera que en la segunda capa su contribución es mínima en relación a los otros dos elementos químicos por lo que se puede decir que el espesor de esta capa es menor a la primera ya que su formación se debe básicamente al silicio y al nitrógeno.
- Los cambios aplicados en la potencia y en el tiempo de operación no ocasionaron modificaciones sobresalientes dado que un decremento en la energía que favorece la formación de las especies interactuantes se equilibra con un mayor tiempo de operación por parte del sistema RPECVD.

### 5.1.2 Estudios de perfilometría

Estos estudios permiten conocer el espesor de las películas nanoestructuradas y los resultados obtenidos han sido desglosados en la tabla 5.2 así como en las siguientes gráficas.

Las figuras muestran la variación de la altura de las películas en función de la posición de la punta del perfilómetro; es decir, a medida que la aguja barre parte de la muestra. Este análisis se realiza varias veces en cada una de las muestras colocando la punta del perfilómetro en la superficie donde no existe película delgada, siendo esta parte la que se observa en las figuras 5.5 a 5.8 como la primera parte del espectro. A medida que la punta empieza a barrer la zona donde está depositada la película delgada, el espectro muestra un aumento en la altura registrada. Una vez que la punta llega a la película delgada y la empieza a barrer, se aprecia que la pendiente tiende a cero. El espesor de la película delgada se calcula al promediar todos los datos que muestren una tendencia casi lineal con pendiente cercana a cero, es decir cuando ya no haya una diferencia importante de alturas.

Muestra	Espesor [Å]
151105	7071.13
161105	8129.24
181105	7515.04
231105	6705.81

Tabla 5.2 Espesor de las muestras bajo estudio

A partir de la tabla 5.2 se observa que el espesor de cada una de las muestras es del orden del angstrom (Å) por lo que el uso de la técnica HRTEM como herramienta de apoyo para analizar la deformación de las nanopartículas es factible dado que para realizar este estudio es necesario emplear películas muy delgadas del orden del nanómetro (nm).



Figura 5.5 Perfilometría de la muestra 151105



Figura 5.6 Perfilometría de la muestra 161105



Figura 5.7 Perfilometría de la muestra 181105



Figura 5.8 Perfilometría de la muestra 231105

A veces es posible observar algunos picos en la zona de la película delgada, los cuales se deben a pequeñas partículas de polvo que quedaron depositadas en la muestra, aun después de limpiarla.

Otro resultado importante es que el espesor de cada una de las películas es similar puesto que los perfiles de alturas muestran una tendencia muy parecida, llegando a un valor constante alrededor de 7000 Å. Esta uniformidad en el espesor de las películas delgadas se logró al variar el tiempo durante el proceso de crecimiento; pues al modificar las condiciones experimentales para cada muestra, el proceso de disociación de las moléculas precursoras, así como el de formación de la película cambia.

### 5.2 Análisis HRTEM

La parte medular de este trabajo de investigación se basa en el análisis de la muestras una vez que han sido irradiadas, por lo que los resultados arrojados por medio de las siguientes dos técnicas son de vital importancia. Para realizar el análisis de las micrografías HRTEM se utilizó el programa Digital Micrograph que permite visualizar las imágenes con una alta resolución.

En trabajos anteriores se ha realizado investigación para caracterizar la formación de nanoestructuras de silicio implantadas en dióxido de silicio por medio de esta técnica; sin embargo, hasta donde se sabe, ningún estudio se ha enfocado en el proceso de irradiación iónica con silicio de alta energía en muestras de nitruro de silicio nanoestructurado.

En la figura 5.9 se muestra una micrografía de la muestra 151105, en la cual se puede observar la formación de las nanoestructuras embebidas en la matriz de nitruro de silicio antes de ser irradiadas. Una vez más se demuestra que la técnica RPECVD es uno de los procesos industriales con mayor auge en la industria nanoelectrónica ya que es capaz de producir un gran número de nanopartículas de silicio, como lo manifiesta dicha figura.

Las nanoestructuras se visualizan como los puntos más oscuros que destacan en esta imagen y poseen geometrías esféricas con tamaños y promedios muy similares. Debido a su configuración esférica, estas partículas se confinan en tres dimensiones y adoptan el nombre característico de puntos cuánticos (quantum dots por sus siglas en inglés).

Para conocer con mayor detalle tanto el aspecto característico así como la dimensión promedio de estas estructuras se procedió a la observación de una nanopartícula en específico, tal como se muestra en la figura 5.10. A partir de esta imagen se comprueba que la nanoestructura toma una forma prácticamente esférica en donde su eje mayor (x) y menor (y) tienen una longitud de 7.794 y 8.31 nm., respectivamente. Estas pequeñas variaciones en las dimensiones de la nanopartícula se pueden deber a errores experimentales al momento de medir su tamaño. Adicionalmente se tiene la presencia de la red cristalina que se introduce como las líneas verticales y paralelas que se distinguen sobre la nanopartícula.



Figura 5.9 Micrografía HRTEM de una muestra de nitruro de silicio nanoestructurado



Figura 5.10 Imagen HRTEM de una nanoestructura de silicio con geometría esférica. Las líneas punteadas señalan su eje mayor y menor, respectivamente

Una vez que han sido examinadas las muestras sin irradiar, ahora se efectuará un estudio del material después de haber sido irradiado.

La figura 5.11 muestra una imagen HRTEM característica de este proceso, en la cual se señala la presencia de una nanopartícula con dimensiones de 2.923 nm sobre su eje mayor y 2.238 nm sobre su eje menor. Como se observa, las nanopartículas presentan un menor tamaño después de ser irradiadas con iones de silicio energéticos, lo cual podría deberse a que las nanoestructuras de silicio se rompen como consecuencia de los choques tan violentos que tienen con los iones de silicio de 8 MeV. En esta misma figura también se observa que la nanopartícula carece de claridad, esto se puede deber a que la muestra preparada para HRTEM no fue lo suficientemente delgada para permitir un buen análisis. Es importante aclarar que la preparación de las muestras para HRTEM es muy complicada, pues es necesario pulir una muestra de 1 mm de espesor hasta lograr tener 70 nm. En muchas ocasiones resulta muy difícil alcanzar este espesor de manera homogénea en toda la muestra, produciendo esta falta de enfoque por parte del microscopio de transmisión durante el análisis de la muestra.

Aun cuando se midieron diferencias en los ejes mayor y menor de las nanopartículas, lo cual podría indicar que los iones de silicio de 8 MeV provocan deformaciones en las nanopartículas de silicio crecidas con la técnica de plasma remoto, el hecho de que la estructura se observe un poco borrosa, hace muy complicado aventurarse a llegar a una conclusión en este sentido, que permita debatir lo señalado por el modelo "Viscoelastic Thermal Spike Model" establecido por van Dillen et al. [11].



Figura 5.11 Imagen HRTEM de una nanoestructura de silicio irradiada con iones de silicio de 8 MeV. Las líneas punteadas señalan su eje mayor y menor, respectivamente

### 5.3 Análisis de Fotoluminiscencia

Un segundo análisis que permite observar de manera indirecta la deformación de las muestras irradiadas se basa en realizar estudios de fotoluminiscencia, además a partir de esta técnica es posible apreciar si existen cambios significativos en las propiedades optoelectrónicas de las películas.

En las siguientes figuras se muestra el espectro de fotoluminiscencia característico de la muestra 151105 una vez que ha sido irradiada con distintas afluencias. Cabe notar que este fenómeno físico sigue un comportamiento probabilístico que se describe por medio de una distribución gaussiana y en la cual se presenta un máximo de intensidad de fotoluminiscencia a una longitud de onda determinada.



Figura 5.12 Espectro de fotoluminiscencia de la muestra sin irradiar

73



Figura 5.13 Espectro de fotoluminiscencia cuando se irradia la muestra con una afluencia de  $1 \times 10^{14}$  Si/cm<sup>2</sup>



Figura 5.14 Espectro de fotoluminiscencia cuando se irradia la muestra con una afluencia de 5  $\times$   $10^{14}~{\rm Si/cm^2}$ 



Figura 5.15 Espectro de fotoluminiscencia cuando se irradia la muestra con una afluencia de  $1 \times 10^{15}$  Si/cm<sup>2</sup>

Al analizar los espectros de fotoluminiscencia se muestra que las películas, incluyendo el material sin irradiar, emitieron ondas electromagnéticas que se ubican dentro del espectro del infrarrojo ya que poseen longitudes de onda características de dicha radiación. El hecho de que la radiación emitida forme parte del infrarrojo cercano hace que este tipo de materiales generen altas eficiencias en los dispositivos fabricados en base a ellos.

Un análisis más detallado se obtiene al juntar todos los espectros de fotoluminiscencia en una sola gráfica (figura 5.16), para así observar con mayor detalle los cambios que sufren las películas debido al proceso de irradiación iónica a altas energías.

Se visualiza que sí existe una clara deformación de las nanoestructuras ya que a partir de la figura 5.16 se tiene la presencia de un corrimiento en el máximo

de intensidad de fotoluminiscencia en la muestra sin irradiar en relación con aquellas que han sido irradiadas.

Además, a medida que va en aumento la afluencia de la irradiación iónica, la longitud de onda asociada al máximo de intensidad va disminuyendo hasta valores muy cercanos a la región del visible.



Figura 5.16 Espectro de fotoluminiscencia de las cuatro muestras estudiadas

Todas estas variaciones se atribuyen a los efectos originados por los cambios estructurales que sufren las películas delgadas nanoestructuradas al ser irradiadas y que inciden directamente sobre las propiedades ópticas de las películas.

La radiación electromagnética que incidió sobre las nanoestructuras deformadas durante el proceso de luminiscencia se efectuó paralelo al eje de la

irradiación iónica, todo esto con el fin de comprender el fenómeno físico adherente a la alteración de las nanopartículas.

Las alteraciones tanto en el máximo de intensidad así como en la longitud de onda de la radiación infrarroja que emite el material se podrían explicar por medio del modelo "Viscoelastic Thermal Spike Model", el cual establece que un haz altamente energético puede producir una expansión de las dimensiones perpendiculares al haz y una contracción de aquellas paralelas a éste en materiales de dióxido de silicio microestructurados.

A medida que aumenta la afluencia de la irradiación, la combinación de procesos térmicos y radiativos que entran en juego provocan que las nanopartículas más diminutas perdiendo propiedades vavan sus fotoluminiscentes, mientras que las más voluminosas se dividen en otras más pequeñas, al sufrir la colisión de los iones energéticos. Todos estos hechos son los promotores de una disminución en la fotoluminiscencia. También se observa que la señal fotoluminiscente aumenta un poco a medida que la afluencia crece. Esto se puede deber a que una mayor afluencia provoque que las nanopartículas se rompan, produciendo que la señal de fotoluminiscencia que antes provenía de una sola partícula, ahora venga de dos o más, generándose una doble ó hasta múltiple señal y un aumento en el pico de la fotoluminiscencia.

La emisión de radiación con longitudes de onda cada vez menores por parte del material se debe a la contracción que sufren las nanoestructuras sobre el eje paralelo al haz, ya que según el modelo de confinamiento cuántico, ecuación 5.1, al disminuir la longitud radial de la partícula, la energía de la banda prohibida óptica aumenta.

$$E = E_g + \frac{C}{a^2} \qquad 5.1$$

77

donde *E* es la energía de la banda prohibida óptica de la nanoestructura, *C* es la constante de confinamiento,  $E_g$ es la energía del gap del silicio en estado natural y *a* es la longitud de la nanoestructura.

Los electrones que han sido excitados por parte de la radiación incidente pasarán de la banda de valencia a la de conducción del nanocristal, dejando un hueco. Posteriormente el electrón y el hueco se relajan a su estado de mínima energía formando un excitón. Cuando el excitón se recombina, emite un fotón de energía igual a la del gap óptico. Un incremento en la energía que transportan las ondas electromagnéticas implica un aumento en la frecuencia y por lo tanto un descenso en la longitud de onda, como lo señala la ecuación 5.2.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \qquad 5.2$$

donde *E* es la energía emitida por los electrones, *h* es la constante de Planck, v es la frecuencia de la onda, *c* es la velocidad de la luz y  $\lambda$  es la longitud de la onda.

### 6. CONCLUSIONES

A partir de este trabajo de tesis se comprobó que el proceso de irradiación iónica a altas energías ocasiona una deformación de las nanoestructuras de silicio embebidas en nitruro de silicio.

Por medio de los estudios RBS se demostró que la composición elemental de las muestras fabricadas por RPECVD se distribuye en función del peso atómico de los productos formados en las reacciones involucradas en este proceso. Es decir, los elementos más pesados se depositan en las capas más superficiales de las películas, mientras que los más ligeros se difunden en las capas contiguas al sustrato.

El empleo de técnicas directas, como HRTEM, no condujo a resultados contundentes que expliquen los efectos que la irradiación tiene sobre las nanoestructuras estudiadas debido a la gran cantidad de silicio presente en el material, que opacaba la señal proveniente de las nanopartículas de silicio. Esto llevo a la necesidad del manejo de técnicas indirectas, como PL, que permitan hacer uso de las propiedades inherentes del material para corroborar si existen cambios notorios.

Se observó que la irradiación iónica ocasiona dos fenómenos físicos en las nanoestructuras de silicio, por un lado genera un corrimiento en la máxima señal de fotoluminiscencia a longitudes de onda menores y por el otro conduce a una disminución de dicha intensidad luminiscente. La primera consecuencia es producto de un aumento drástico de los efectos de confinamiento cuántico presentes en las partículas debido a una reducción en sus dimensiones paralelas al haz, mientras que la segunda es ocasionada por los cambios que sufren los centros luminiscentes al variar la afluencia de los iones que penetran en el material.

79

Los estudios de fotoluminiscencia indican que el bombardeo iónico ejercido sobre las nanopartículas no promovió un cambio en la radiación electromagnética característica ya que sólo se observó un desplazamiento del infrarrojo cercano a valores muy próximos al visible.

Finalmente cabe señalar que las propiedades optoelectrónicas de este tipo de películas se intensifican siempre y cuando la irradiación se lleve a cabo con afluencias muy elevadas, de tal manera que la intensidad de fotoluminiscencia se aproxime a valores muy cercanos a los descritos por las muestras sin irradiar.

## 7. APÉNDICES

### 7.1 Factor cinemático de dispersión

Para calcular el factor cinemático de dispersión (K) es necesario considerar que la interacción entre el proyectil y el blanco es de tipo elástica, entonces se conserva la energía y el momento lineal. De la figura 3.1 se obtienen las siguientes ecuaciones de conservación de energía y del momento lineal:

$$m_1 v_1 = m_2 v_2 \cos \phi + m_1 v_1 \cos \theta \tag{A1.1}$$

$$0 = m_1 v_1' \sin \theta - m_2 v_2 \sin \phi \tag{A1.2}$$

$$\frac{1}{2}m_1v_1^2 = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2$$
 (A1.3)

donde  $v_1$  es la velocidad inicial del proyectil,  $v'_1$  es la velocidad final del proyectil,  $v_2$  es la velocidad final del átomo dispersado.

Elevando al cuadrado las ecuaciones (A1.1) y (A1.2) y sumándolas se obtiene:

$$m_2 v_2^{'2} = m_1 v_1^{'2} + m_1^2 v_1^2 - 2m_1^2 v_1 v_1^{'} \cos\theta \qquad (A1.4)$$

Si la ecuación (A1.4) se divide entre  $2m_1$  y si se definen  $E_0 = 1/2 m_1 v_1^2$ ,  $E' = 1/2 m_2 v_2^2$  y  $E = 1/2 m_1 v_1^{'2}$ , entonces las ecuaciones (A1.3) y (A1.4) toman la forma

$$E' = E_0 - E$$
 (A1.5)

$$E' = \frac{m_1}{m_2}E_0 + \frac{m_1}{m_2}E - 2\frac{m_1}{m_2}\sqrt{EE_0}\cos\theta$$
(A1.6)

Igualando las ecuaciones (A1.5) y (A1.6) se tiene

$$E\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) - E_0\left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) = 2\left(\frac{m_1}{m_2}\right)\sqrt{EE_0}\cos\theta \qquad (A1.7)$$

Dividiendo la ecuación (A1.7) y tomando  $K = \frac{E}{E_0}$ 

$$K\left(1+\frac{m_1}{m_2}\right) - \left(1-\frac{m_1}{m_2}\right) = 2\left(\frac{m_1}{m_2}\right)\sqrt{K}\cos\theta \qquad (A1.8)$$

Despejando *K* de la ecuación (A1.8) se obtiene

$$K = \left[\frac{\left(\frac{m_1}{m_2}\right)\cos\theta + \sqrt{1 - \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^2\sin^2\theta}}{\left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right)}\right]^2$$
(A1.9)

Finalmente se multiplica la ecuación (A1.9) por  $m_2$ 

$$K = \left[\frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{(m_1 - m_2)}\right]^2$$
(A1.9)

~

### 7.2 Sección eficaz de Rutherford

Al proceso de dispersión elástica entre partículas cargadas se le denomina dispersión coulombiana, por ser la fuerza de Coulomb la que produce la dispersión. Cuando un proyectil puntual positivo choca con un núcleo atómico, se le llama dispersión de Rutherford, debido al experimento de dispersión de partículas alfa que realizó Rutherford, y gracias al cual descubrió la existencia del núcleo atómico.

Si una partícula alfa pasa cerca de un núcleo, ésta experimentará una gran repulsión eléctrica y será dispersada a un ángulo grande; en el caso contrario de que pase lejos del núcleo, sólo sufrirá una pequeña desviación de su trayectoria original. Las trayectorias de las partículas alfa que se acercan al núcleo forman hipérbolas. El área que corresponde a la dispersión producida a un ángulo dado se le conoce como sección eficaz.

A continuación se presentan los conceptos teóricos necesarios para obtener la expresión de la sección eficaz de Rutherford.

Para calcular la sección eficaz de Rutherford se hace la suposición de que un proyectil con carga  $Z_1e$  y masa  $m_1$  incide contra un blanco de carga  $Z_2e$  y masa  $m_2$ . La fuerza coulombiana queda entonces como

$$\overline{F} = \frac{Z_1 Z_2 e^2 \,\overline{r}}{r^2 \,r} \tag{A2.1}$$

donde  $\overline{r}(t)$  es el vector del blanco al proyectil.

El tratamiento clásico de la dispersión elástica se efectúa en el sistema relativo, en el cual el origen de coordenadas se coloca fijo en la partícula blanco, con lo cual se reduce el problema al de una partícula de masa reducida  $\mu$  en un campo central, con

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{A2.2}$$

En este sistema, la trayectoria del proyectil es una hipérbola (figura A2.1), en la cual el ión incidente entra por la izquierda con una velocidad v en dirección z. El parámetro de impacto b es la distancia entre la trayectoria recta inicial del proyectil y el eje z y su posición en cualquier instante está definida por la distancia r al origen y el ángulo polar  $\phi$ .



Si se considera  $\overline{p_1}$  y  $\overline{p_2}$  las cantidades de movimiento antes y después de la dispersión, entonces el cambio en momento  $\Delta p = p_2 - p_1$  tiene una magnitud

$$\Delta p = 2\mu v \sin^2{\theta}/2 \tag{A2.3}$$

De la segunda ley de Newton  $\overline{F} = \frac{d\overline{p}}{dt}$ , e integrando para obtener  $\Delta p$ , se tiene:

$$\Delta P = \int (dp) = \int F \cos \phi dt = \int F \cos \phi \frac{dt}{d\phi} d\phi \qquad (A2.4)$$

Se puede relacionar  $\frac{dt}{d\phi}$  con el momento angular de la partícula en el sistema relativo por medio de  $L = r \times p$ , que es constante pues la fuerza es central; siendo su magnitud  $L = \mu r^2 \dot{\phi}$ 

De la conservación del momento angular se tiene

$$L = \mu r^2 \dot{\phi} = \mu v b \tag{A2.5}$$

de donde

$$\dot{\phi} = \frac{vb}{r^2} \tag{A2.6}$$

por lo tanto

$$\frac{dt}{d\phi} = \frac{r^2}{vb} \tag{A2.7}$$

Sustituyendo las ecuaciones (A2.1) y (A2.7) en (A2.4), se obtiene:

$$\Delta p = \int \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2}\right) \cos \phi \left(\frac{r^2}{vb}\right) d\phi$$
  
$$= \frac{Z_1 Z_2 e^2}{vb} \int \cos \phi \, d\phi \qquad (A2.8)$$
  
$$= \frac{Z_1 Z_2 e^2}{vb} (\sin \phi_2 - \sin \phi_1)$$

donde 
$$\phi_1 = -\frac{(\pi - \theta)}{2} y \phi_2 = \frac{(\pi - \theta)}{2}$$
 (A2.9)

$$y \sin \phi_1 = -\cos^{\theta}/2 y \sin \phi_2 = \cos^{\theta}/2$$
 (A2.10)

Entonces  $\Delta p$  toma la siguiente forma:

$$\Delta p = \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{v b} \cos^{\theta} / 2 \tag{A2.11}$$

Combinando las ecuaciones (A2.3) y (A2.11) se obtiene una relación para el parámetro de impacto y el ángulo de dispersión

$$2\mu v \sin^{\theta} /_{2} = \frac{2Z_{1}Z_{2}e^{2}}{vb} \cos^{\theta} /_{2}$$
(A2.12)

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\mu v^2} \cot^{\theta} / 2$$

O bien, en función de la energía relativa  $E_r = 1/2 \mu v^2$ 

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_r} \cot^{\theta} / 2 \tag{A2.13}$$

A partir de la ecuación (A2.13) es posible obtener una relación entre el parámetro de impacto y la sección diferencial de la siguiente manera.

Se considera un haz de partículas homogéneo, unidireccional, monoenergético y cuya densidad de flujo es  $\psi$ , que incide (en el sistema de referencia relativo) sobre un blanco puntual. Si el parámetro de impacto del proyectil es *b*, sufrirá una dispersión a un ángulo  $\theta(b)$ ; pero si el proyectil tiene un parámetro de impacto b + db, seguirá otra trayectoria, dispersándose con un ángulo  $\theta(b + db)$ . De aquí que todas las partículas que incidan con parámetros de impacto entre *b* y *b* + *db*, serán dispersadas en ángulos en el intervalo entre  $\theta$  y  $\theta + d\theta$ .

Si se generaliza lo anterior a tres dimensiones y se toma en cuenta la simetría cilíndrica alrededor del eje del haz, el número de proyectiles que llegan con parámetro de impacto entre b y b + db por unidad de tiempo será

$$2\pi\psi bdb$$
 (A2.14)

Si por otro lado, la probabilidad de que las partículas sean dispersadas en la dirección  $\theta$  es  $\sigma(\theta)$ , entonces el número de partículas que salen dentro del ángulo sólido  $d\Omega = 2\pi \sin \theta \, d\theta$  por unidad de tiempo es  $\sigma(\theta) 2\pi \psi \sin \theta \, d\theta$ . Igualando con la ecuación (A2.14) se llega a

 $\psi 2\pi b |db| = \psi \sigma(\theta) 2\pi \sin \theta |d\theta|$ 

de donde

$$\sigma(\theta) = \frac{b}{\sin\theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right| \tag{A2.15}$$

Sustituyendo la ecuación (A2.13) en la (A2.15) se obtiene la sección de Rutherford en el sistema relativo

$$\sigma_{Ruth}(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_r}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta/2}$$
(A2.16)

Para el caso experimental, es preferible trabajar en el sistema de laboratorio, para el cual se tiene la siguiente transformación entre ángulos de dispersión

$$\tan \theta_{\rm L} = \frac{\sin \theta}{\cos \theta + \frac{m_1}{m_2}} \tag{A2.17}$$

con  $\theta_L$ el ángulo de dispersión en el sistema de laboratorio.

Con esta transformación se obtiene la sección de Rutherford en el sistema de laboratorio

$$\sigma_L(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E \sin^2 \theta_L}\right)^2 \frac{\left(\cos \theta + \left[1 - \left((m_1/m_2) \sin \theta\right)^2\right]^{1/2}\right)^2}{(1 - \left[(m_1/m_2) \sin \theta\right]^2)^{1/2}}$$
(A2.18)

### 7.3 Pozo cuadrado con potencial infinito

Las bases del modelo de confinamiento cuántico se encuentran en el problema del "pozo cuadrado con potencial infinito".

La energía potencial V(x) en este sistema está expresada matemáticamente de la siguiente forma:

$$V(x) = \begin{cases} \stackrel{\infty}{} si \ x < 0\\ 0 \ si \ 0 \le x \le a\\ \stackrel{\infty}{} si \ x > a \end{cases}$$
(A3.1)

Una partícula en este potencial está completamente libre, excepto en los dos extremos (x = 0 y x = a), donde una fuerza infinita previene que escape.

La probabilidad de encontrar a la partícula fuera del pozo es nula, es decir  $\psi(x) = 0$ . Dentro del pozo, donde V = 0, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo resulta:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \tag{A3.2}$$

se puede escribir de otra manera como:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi \tag{A3.3}$$

donde

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{A3.4}$$

La ecuación (A3.3) es la ecuación del oscilador armónico simple, por lo que su solución general se expresa como:

$$\psi(x) = A\sin kx + B\cos kx \tag{A3.5}$$

donde A y B son constantes arbitrarias.

El valor de estas constantes se puede hallar mediante el uso de las condiciones de frontera del problema.

La continuidad de  $\psi(x)$  requiere que:

$$\psi(0) = \psi(a) = 0 \tag{A3.6}$$

dado que es imposible encontrar a la partícula en los extremos del pozo.

Esta condición nos dice que:

$$\psi(0) = A\sin 0 + B\cos 0 \tag{A3.7}$$

por lo que B = 0, y

$$\psi(x) = A\sin kx \tag{A3.8}$$

mediante el uso de la segunda condición de continuidad obtenemos que:

$$\psi(a) = A\sin ka \tag{A3.9}$$

si A = 0, se tendría el caso trivial en el que  $\psi(x) = 0$ , por lo tanto  $A \neq 0$  y sin ka = 0, lo cual significa que:

$$ka = 0, \pm \pi, \pm 2\pi, \pm 3\pi, \dots \tag{A3.10}$$

pero  $k \neq 0$  para que no se cumpla la solución trivial y las soluciones negativas físicamente no dicen nada puesto que  $\sin -\theta = -\sin \theta$  ya que el signo menos puede ser absorbido por la constante *A*.

Entonces las soluciones factibles son:

$$k_n = \frac{n\pi}{a}, con n = 1, 2, 3, \dots$$
 (A3.11)

por lo que los posibles valores de la energía total *E* para este sistema son:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$
(A3.12)

# 8. BIBLIOGRAFÍA

- 1. http://www.matter.org.uk/
- 2. http://www.pelletron.com/
- 3. http://www.unl.edu/CMRAcfem/hires.htm
- [ABEN2008] A. Benami, "Estudio sobre la fotoluminiscencia y la formación de nanocúmulos de silicio en películas delgadas de nitruro de silicio", Tesis de Doctorado, IIM, UNAM, 2008.
- [ACRE2002] A. Crespo-Sosa, M. Muñoz, J.C. Cheang-Wong, A. Oliver, J.M. Sániger, J.G. Bañuelos, Appl. Surf. Sci., 206 (2003), 178-186.
- [ALOP2004] A. López-Suárez, "Estudio comparativo de la absorción de hidrógeno en Ti y Ti-6Al-4V utilizando técnicas de origen nuclear", Tesis de Doctorado, IF, UNAM, 2004.
- [*ALOP*2008] A. López-Suárez, J. Fandiño, B.M. Monroy, G. Santana, J.C. Alonso, Physica E, **40** (2008), 3141-3146.
- [AOLI1997] A. Oliver, Application of Accelerators in Research and Industry (1997), 1105-1107.
- [AOLI2006] A. Oliver, J.A. Reyes-Esqueda, J.C. Cheang-Wong, C.E. Román-Velázquez, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez-Fernández, J.A. Seman, C. Noguez, Physical Review B, 74 (2006), 245425.1-245425.6
- [BMON2007] B.M. Monroy Peláez, "Obtención de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio: caracterización y estudio de fotoluminiscencia", Tesis de Doctorado, IIM, UNAM, 2007.
- [*CRAM*2009] C.D. Ramos Vilchis, "Preparación de multicapas tandem de nitruro de silicio con nanocúmulos de silicio para aplicaciones fotovoltaicas", Tesis de Licenciatura, FQ, UNAM, 2009.
- 12. [*DGRI*1995] D.J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Ed. Prentice Hall, (1995).
- 13. [*ERAU*] E. Rauhala, "Energy Loss", 3-19.

- [ESN02001] E. Snoeks, A. van Blaaderen, T. van Dillen, C.M. van Kats, K. Velikov, M.L. Brongersma, A. Polman, Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B, 178 (2001), 62-68.
- [*JCHE*2005] J.C. Cheang-Wong, U. Morales, A. Oliver, L. Rodríguez-Fernández, J. Rickards Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B, **242** (2006), 452-454.
- [*JCHE*2009] J.C. Cheang-Wong, U. Morales, E. Reséndiz, A. López-Suárez,
   J. Nano. Res. **5** (2009), 61-67.
- [*JFAN*2005] J.E. Fandiño Armas, "Estudio de películas delgadas de nitruros de silicio fluorados depositadas por IC-RPECVD", Tesis de Doctorado, IIM, UNAM, 2005.
- [*JH0Y*2006] J.E. Hoyos García, "Caracterización óptica y morfológica de partículas de silicio en una matriz de SiN<sub>x</sub> obtenidas por PECVD", Tesis de Maestría, ESFM, IPN, 2006.
- 19. [*JMIR*1996] J. Miranda Martín del Campo, "Técnicas analíticas de origen nuclear: un curso introductorio", UNAM (1996).
- 20. [*JRIC*2001] J. Rickards, "La física de las radiaciones en materia", UNAM (2001).
- [JSCH1987] J.B. Schroeder, C.W. Howell, G.A. Norton, Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B, 24-25 (1987), 763-766.
- 22. [*MMAY*1999] M. Mayer, "Applications of Accelerators in Research and Industry" (1999), 541-544.
- [MMEN2009] M.R. Mendieta Anzúrez, "Depósito y caracterización de nanopartículas de Au por descarga de plasma sobre sustratos de C y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Tesis de Maestría, ESFM, IPN, 2009.
- [NEC CORP] National Electrostatics Corporation, Manual de Instrucciones para la Operación y Servicio del Acelerador Pelletron 9SDH-2, NEC Corporation, Wisconsin, U.S.A.
- [*OPE*Ñ2007] O. Peña, J.C. Cheang-Wong, L. Rodríguez-Fernández, J. Arenas-Alatorre, A. Crespo-Sosa, V. Rodríguez-Iglesias, A. Oliver, Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B, **257** (2007), 99-103.

- 26. [*PFAU*2005] P.M. Fauchet, "Light emission from Si quantum dots", Materials Today, January, 2005, 26-33.
- [*PGUT*2009] P.C. Gutiérrez Neira, "Aplicación de técnicas analíticas con haces de iones en la caracterización de materiales de interés arqueológico y artístico", Tesis de Doctorado, UAM, 2009.
- 28. [*TKIM*2004] T.Y. Kim, N.M. Park, K.H. Kim, G.Y. Sung, Appl. Phys., Lett.,
  85 (2004), 5355-5357.
- 29. [*TKIM*2006] T.W. Kim, C.H. Cho, B.H. Kim, S.J. Park, Appl. Phys., Lett., **88** (2006), 123102.1-132102.3
- [*TVAN*2001] T. van Dillen, E. Snoeks, W. Fukarek, C.M. van Kats, K.P. Velikov, A. van Blaaderen, A. Polman, Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B, 175-177 (2001), 350-356.
- 31. [*TVAN*2004] T. van Dillen, A. van Blaaderen, A. Polman, "Shaping colloidal assemblies", Materials Today, July/August, 2004, 40-46.
- 32. [UAM LME] Laboratorio de Microscopía Electrónica, "Apuntes de microscopía electrónica", UAM-Iztapalapa, México, D.F.
- [VR0D2008] V. Rodríguez-Iglesias, H.G. Silva-Pereyra, J.C. Cheang-Wong, J.A. Reyes-Esqueda, L. Rodríguez-Fernández, A. Crespo-Sosa, G. Kellerman, A. Oliver, Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B, 266 (2008), 3138-3142.