



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DE
GERMANIO NANOESTRUCTURADO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS FÍSICAS

PRESENTA:
THANIA ANDREA BRIANO VELOZ

ALEJANDRA LÓPEZ SUÁREZ
INSTITUTO DE FÍSICA

JORGE RICKARDS CAMPBELL
INSTITUTO DE FÍSICA

BEATRIZ ELIZABETH FUENTES MADARIAGA
FACULTAD DE CIENCIAS

CIUDAD DE MÉXICO MARZO 2018



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.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora, la Dra. Alejandra López Suárez, por su paciencia, dirección y apoyo durante el largo recorrido que me llevó la realización de la presente tesis. Por las recomendaciones y empuje para continuar a pesar de las circunstancias, gracias.

A los miembros de comité tutor: Dr. Jorge Rickards Campbell y la Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga, por sus observaciones y ayuda, gracias.

Al Dr. Guillermo Santana y la Dra. Marel Monroy[†], muchas gracias por el apoyo brindado y la enseñanza para poder realizar los estudios de Fotoluminiscencia.

En agradecimiento al apoyo técnico del Sr. Karim López Guzmán, Ing. Francisco Javier Jaimes e Ing. Mauricio Escobar en el funcionamiento del acelerador Pelletron, durante las implantaciones y análisis RBS. De igual forma agradezco al M.C. Juan Gabriel Morales por su apoyo en la preparación de las muestras y los tratamientos térmicos y al Sr. Antonio Morales por el apoyo recibido en el análisis XRD.

Al posgrado en Ciencias Físicas, por la formación de calidad que recibí. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca recibida durante los estudios de posgrado y al proyecto DGAPA-PAPIIT IN 100-216.

A mis sinodales, por la lectura y valiosas correcciones hacia esta tesis:

Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala

Dr. Oscar Genaro de Lucio Morales

Dr. Mayo Villagrán Muniz

Dr. Jaime Santoyo Salazar

RESUMEN

En la presente tesis se presenta el trabajo en el que se sintetizaron puntos cuánticos de germanio y se realizó un análisis a partir de estudios ópticos de fotoluminiscencia y la teoría de confinamiento cuántico.

Los nanocristales se sintetizaron por medio de la implantación de iones de germanio a alta energía sobre matrices de dióxido de silicio de gran pureza. Las condiciones de implantación fueron las mismas en todos los casos: energía de 2 MeV, ángulo de incidencia normal y a temperatura ambiente. La afluencia fue el parámetro a modificar durante el proceso, las cuales estaban en un rango de 8×10^{16} - 1.6×10^{17} Ge/cm². Posteriormente las muestras se sometieron a tratamiento térmico a temperaturas que iban desde 600°C-1000°C a atmósfera reductora durante una hora, con el objetivo de pasivar los defectos causados por la implantación y obtener así una ganancia óptica que se vio reflejada en los espectros ópticos de fotoluminiscencia.

A partir del análisis de la energía de emisión arrojada por el espectro fotoluminiscente (~400nm) y basado en la teoría de confinamiento cuántico, se obtiene el tamaño de partículas sintetizadas. El diámetro de los puntos cuánticos analizados es en promedio de 1.80 nm y la profundidad dentro de la matriz a la que hubo mayor concentración de germanio está alrededor de 1.5µm.

Contenido

AGRADECIMIENTOS	3
RESUMEN	5
INTRODUCCIÓN	8
REFERENCIAS	11
CAPITULO I	12
PROPIEDADES FÍSICAS DEL GERMANIO	12
I. 1 Estructura Cristalina	13
I.2 Estructura Electrónica de Bandas	14
I. 3 Par $e^- - h^+$	18
I.4 Conducción eléctrica y movilidad	19
REFERENCIAS	21
CAPITULO II	22
SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE Ge	22
II. 1. Confinamiento cuántico	22
II.1. 1. Confinamiento cuántico en 3 dimensiones	23
II. 2. Propiedades ópticas resultado del QC	24
II. 3. Métodos experimentales para la fabricación de QD's	26
II. 3. 1. Implantación Iónica	27
II.3.2 Crecimiento de Nanocristales	32
REFERENCIAS	34
CAPITULO III	36
TÉCNICAS DE ANÁLISIS	36

<u>III.1. Retrodispersión de Rutherford (RBS)</u>	36
<u>III.1.1 Configuración experimental</u>	39
<u>III.1.2 Detector de radiación</u>	40
<u>III. 1. 3. Análisis de Espectros RBS</u>	45
<u>III. 2. Fotoluminiscencia (PL)</u>	46
<u>III. 2. 1 Detección de Radiación electromagnética</u>	48
<u>REFERENCIAS</u>	50
<u>CAPÍTULO IV</u>	52
<u>DESARROLLO EXPERIMENTAL</u>	52
<u>IV.1. Implantación y análisis RBS</u>	52
<u>IV.1.1 Acelerador Pelletron</u>	52
<u>IV.1.2 Implantación</u>	54
<u>IV.1.3 RBS</u>	56
<u>IV.2. Síntesis de Nanopartículas</u>	57
<u>IV.2.1. Tratamiento térmico</u>	57
<u>IV.3. Fotoluminiscencia (PL)</u>	59
<u>REFERENCIAS</u>	60
<u>CAPÍTULO V</u>	61
<u>RESULTADOS Y ANÁLISIS</u>	61
<u>V.1. Análisis RBS</u>	61
<u>V.2. Análisis de los estudios de Fotoluminiscencia</u>	69
<u>V.3 Determinación del tamaño de NC's de Ge</u>	76
<u>REFERENCIAS</u>	79
<u>CONCLUSIONES</u>	81
<u>REFERENCIAS</u>	83

INTRODUCCIÓN

El gran desarrollo de muchos de los dispositivos electrónicos utilizados se debe a que se han sabido aprovechar las propiedades de transporte de los semiconductores; por lo que el uso de semiconductores en la industria electrónica ha aumentado de forma imponente. Un material semiconductor tiene una conductividad eléctrica intermedia, entre la de los metales y los aislantes; además de otras propiedades físicas inusuales que presentan al disminuir sus dimensiones. En las últimas décadas los semiconductores han llamado más la atención, ya que su diseño a escala nanométrica presenta un gran potencial al modificar sus propiedades ópticas y electrónicas que han sido aprovechadas. Es entonces que la industria de los semiconductores se mantiene por el hecho de que los dispositivos son cada vez más pequeños, más rápidos y más baratos.^[1]

El desarrollo de la fabricación controlada de nanoestructuras semiconductoras es un parteaguas para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos más eficientes y a tamaños mucho menores de lo que se fabrican actualmente. El beneficio de miniaturizar es bastante simple pues más transistores pueden ser introducidos en el mismo chip. Cuantos más transistores existan en un circuito integrado, más rápido realiza su trabajo.

Recientemente no sólo el silicio es utilizado como elemento predominante en la construcción de circuitos integrados. Los elementos de los grupos III-V de la tabla periódica han despertado interés para mejorar las características y desempeño de estos circuitos. La nueva generación de circuitos electrónicos y optoelectrónicos utilizan los compuestos III-V selectivamente, en conjunto con el silicio, dependiendo de las propiedades que se requieran implementar. El germanio es de especial interés, pues además presenta propiedades físicas y químicas similares a las del silicio.^[2]

El material número uno detrás del crecimiento de hoy en redes ópticas de alta velocidad y dispositivos de comunicaciones personales de bajo costo y peso ligero no es el silicio sino la combinación de silicio-germanio (Si-Ge). Se encuentra que el germanio mejora las propiedades eléctricas y ópticas del silicio, generando chips más eficaces. Así como en la generación de transistores pues esta terna presenta una energía de band-gap menor que el silicio puro ($<1.11\text{eV}$ a 300K). El germanio, es el material clave para la creación de enlaces fotónicos de alta velocidad, puede integrarse

completamente en los procesos de tecnología de semiconductores metal-óxido de silicio (Si-CMOS, Silicon-Complementary Metal-Oxide Semiconductor). ^[3] Entre los dispositivos más prometedores basados en germanio encontramos fotodetectores, moduladores, electrónica de lectura, láser pulsado, entre otros. ^[4,5]

El objetivo principal del presente trabajo de investigación es el estudio óptico fotoluminiscente de una estructura de nanopartículas de germanio que se encuentren dentro de una matriz de dióxido de silicio. Se pretende la obtención de puntos cuánticos de germanio y, a partir de los estudios ópticos y la teoría de confinamiento cuántico en tres dimensiones se desea conocer el tamaño de partículas sintetizadas.

Como objetivos particulares se indican los siguientes:

- Obtención de germanio nanoestructurado dentro de matrices de sílice por medio de la técnica de implantación iónica a diferentes afluencias.
- Determinar la importancia de un tratamiento térmico como pasivador de defectos y obtener así una ganancia óptica que se hace evidente en los espectros fotoluminiscentes.
- Caracterización de las muestras por medio de los estudios de fotoluminiscencia y teoría de confinamiento cuántico.

Esta tesis se desarrolla de acuerdo con la siguiente estructura:

- En el capítulo 1 se habla acerca de las propiedades físicas del germanio en bulto, así como una explicación de teoría de bandas a lo que se refiere un semiconductor de tipo indirecto.
- En el capítulo 2 se desarrollan algunos de los fundamentos que relacionan la síntesis de nanoestructuras, desde confinamiento cuántico y las propiedades ópticas como resultado de este. También se mencionan algunos de los métodos experimentales para la fabricación de nanoestructuras, centrándonos en el método de implantación iónica para el crecimiento de nanocristales por medio de tratamientos térmicos.
- En el capítulo 3 se investigan las técnicas de análisis estructural y ópticos que se utilizaron en este trabajo para caracterizar las muestras obtenidas. Se estudian las bases teóricas de las técnicas de dispersión de Rutherford (RBS) y fotoluminiscencia (PL), así como la configuración experimental necesaria para su realización.

- El desarrollo experimental se presenta en el cuarto capítulo. Aquí se encuentran todas las condiciones a las que se llevó la síntesis de nanocristales de germanio en una matriz de sílice, así como las de caracterización.
- Los resultados y análisis se llevan a cabo en el capítulo 5 y finalmente se exponen las conclusiones en el último capítulo.

REFERENCIAS

- [1] Morris, P. R. *A History of the World Semiconductor Industry*. IEE: History and Management of Technology Series. Peter Peregrinus Ltd. **12** (1990).
- [2] Huff, H. *Into the nano era: Moore's Law Beyond Planar Silicon CMOS*. Springer Series in Materials Science. Springer. **106** (2009).
- [3] Ouellette, J. *Silicon-germanium gives semiconductors the edge*. Industrial Physicist, **8-3** (2002) 22-25.
- [4] Michel, J. y Romagnoli, M. *Germanium as the unifying material for silicon photonics*. SPIE Newsroom. (2012).
- [5] Baldassare, L.; Sakat, E.; Frigerio, J.; Samarelli, A.; Gallacher, K.; Calandrini, E.; Isella, G. *Midinfrared Plasmon-Enhanced Spectroscopy with Germanium Antennas on Silicon Substrates*. Nano Letters, **15-11** (2015) 7225–7231.

CAPITULO I

PROPIEDADES FÍSICAS DEL GERMANIO

Actualmente el Silicio (Si) es el material que domina la microelectrónica del estado sólido, por su bajo costo, abundancia en la naturaleza y las propiedades que presenta en forma de SiO₂; sin embargo, el primer transistor fue hecho de un cristal de Germanio (Ge), por William Shockley, John Bardeen y Walter Brattain en los Laboratorios Bell en 1947^[1]. La importancia de estudiar otro material semiconductor es que optimice las propiedades actualmente conocidas de la tecnología de dispositivos integrados optoelectrónicos. Tal es el caso de la integración de Ge en el proceso de semiconductor óxido-metálico complementario de Silicio (Si-CMOS, Si-complementary metal-oxide semiconductor) como detector y modulador de luz.^[2,3]

La mayoría de las propiedades de los elementos del grupo IV de la tabla periódica han sido extensamente estudiadas, el reto actual viene con la miniaturización de los dispositivos a escala nanométricas. Al reducir el tamaño, las propiedades estructurales, eléctricas, ópticas o químicas cambian considerablemente, siendo aprovechadas no sólo en áreas de nanoelectrónica sino también incluso en áreas de nanomedicina. El Ge es un elemento semiconductor del grupo IV, con número atómico 32. Entre sus características físicas encontramos que presenta una estructura cristalina tipo diamante y es de un color blanco grisáceo brillante. En la tabla 1 se muestran otras características físicas como la temperatura de fusión (938 °C) o la energía de band gap (0.67 eV).

Tabla 1. Propiedades intrínsecas de Ge (bulto) a temperatura ambiente.^[1]

Estructura Cristalina	Densidad (átomos/cm ³)	Parámetro de red (nm)	Energía de Band Gap (eV)	Temperatura de fusión (°C)	Radio de Excitón de Bohr (nm)
Diamante	4.42 x 10 ²²	0.5658	0.67	938	24

I. 1 Estructura Cristalina ^[4,5]

Una de las principales características que se estudia de la materia es el arreglo de los átomos que la conforman. Este arreglo está estrechamente ligado con las interacciones electrónicas, de enlace y térmicas entre los átomos que los conforman y determinan una serie de propiedades que la materia presenta. Para un gas, por ejemplo, el arreglo de los átomos es de forma “aleatoria”, los átomos no tienen un lugar específico en el espacio. Para el caso de un cristal ideal el arreglo es periódico; es decir, es una repetición infinita de una celda unitaria en el espacio. La celda unitaria puede estar conformada por un sólo átomo, muchos átomos o incluso moléculas.

Una celda unitaria puede ser representada por un paralelepípedo el cual se describe en términos de seis parámetros:

- la longitud de las tres aristas: a , b y c .
- los tres ángulos entre las aristas: α , β y γ .

A los seis parámetros se les llama “parámetros de red”. Cuando se tiene un tipo de red cúbica las tres aristas miden lo mismo, $a=b=c$, al igual que los ángulos: $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Para describir entonces una red cúbica sólo necesitamos un parámetro de red: a . Ahora, para localizar átomos o planos dentro de una red cristalina se utiliza un sistema tipo cartesiano en tres dimensiones. El origen será la intersección de los tres ejes tomados por los parámetros de red (aristas), tomando el menor número entero y mismo tamaño para las tres. La nomenclatura queda entonces como (hkl) , tres ejes, para localizar un plano dentro de la red cristalina.

Una estructura de diamante (fig. 1.1) es de tipo cúbica centrada en la cara, fcc (*face-centered cubic*). Al no haber forma de escoger una celda primitiva, se dice que la celda base de la estructura diamante es un sólo átomo. La estructura diamante es un ejemplo del enlace covalente encontrado en los elementos del grupo IV como son C, Si, Ge ó Sn, los cuáles pueden cristalizar en este tipo de estructura.

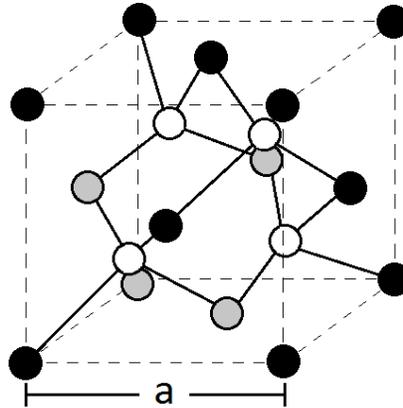


Fig. 1.1. Estructura tipo diamante (fcc), a es el parámetro de red cúbica, con valores de $a = [3.56, 5.43, 5.65 \text{ y } 6.46] \text{ \AA}$ para C, Si, Ge y Sn respectivamente.

I.2 Estructura Electrónica de Bandas

El Ge tiene 32 electrones, de los cuales 4 son electrones de valencia; es decir, están menos ligados al átomo y son los que interaccionan con otros átomos para formar enlaces. La estructura electrónica de bandas clasifica a los materiales en tres grupos principalmente: metales, semiconductores y aislantes (fig. 1.2). En la estructura de bandas se encuentra una “banda prohibida” (band gap) que separa la banda de valencia de la banda de conducción. La principal diferencia entre ellos radica en el tamaño de la banda prohibida, siendo nula para conductores (metales) y más grande para materiales aislantes.

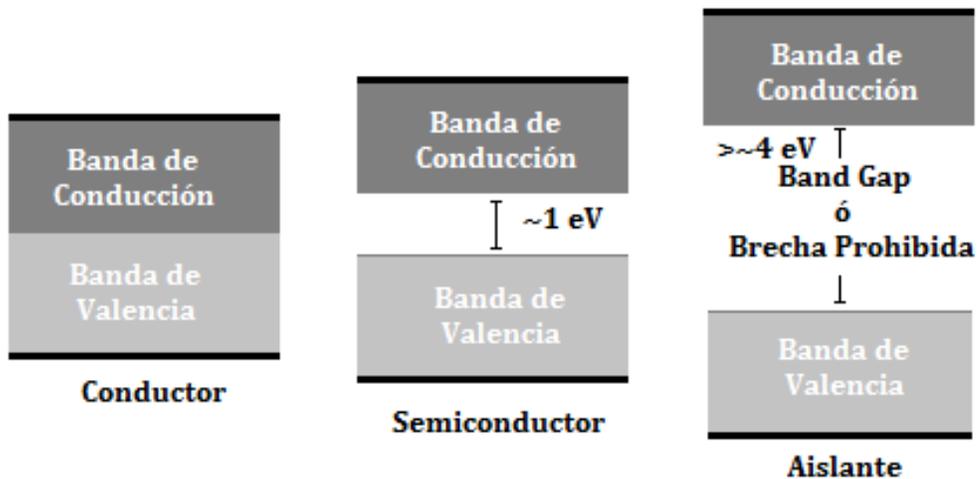


Fig. 1.2. Estructura de bandas de sólidos: conductores, semiconductores y aislantes.

La estructura de bandas surge de la solución a la ecuación de Schrödinger de “electrones casi libres” en un potencial periódico de una red cristalina. En los sólidos, los átomos se encuentran separados una distancia regular entre sí, en el caso de los cristales el espaciado queda descrito por los vectores de traslación de la red de Bravais. Esa separación regular da el sentido de periodicidad, mientras que el potencial periódico de los átomos ionizados de la red se toma como una pequeña perturbación que se agrega al modelo de electrón libre.

La representación de un electrón “libre” en un sólido refiere cuando el potencial es nulo. La solución general de la ecuación de onda de Schrödinger tiene la forma:

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = \exp(\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}); \quad (1.1)$$

donde Ψ_k es la función de onda con número de onda k y r es el radio, estas representan ondas con momento $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. La energía (fig. 1.3) viene dada por:

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (1.2)$$

y para el caso del electrón dentro de una caja cúbica de lado L :

$$k_x, k_y, k_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots \quad (1.3)$$

La periodicidad impone lo mismo para la función de onda, deberá tener el mismo valor en diferentes posiciones del cristal. Las posiciones están separadas por los vectores de traslación de la red, \mathbf{R} , por lo que la función de onda queda como $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, y requiere que:

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} c_k(\mathbf{r}), \quad (1.4)$$

donde $c_{nk}(\mathbf{r}) = c_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, son las componentes de Fourier del vector de onda k de la función de onda $\Psi(\mathbf{r})$. En esta parte se hace referencia al teorema de Bloch.

La principal consecuencia que se tiene a partir de la función de onda con un potencial periódico es que el comportamiento de la onda del electrón es reproducible, no importa hacia donde se cambie el vector de onda \mathbf{k} por el vector de traslación de la red recíproca, $2\pi/a$, donde a es la constante de red. Por lo que la curva que se tenía para las energías del modelo de electrón libre es reproducible cada $2\pi/a$. La curva se muestra en la figura 1.3 y, debido a la simetría, la única información necesaria está contenida en el intervalo $0 < k < \pi/a$.

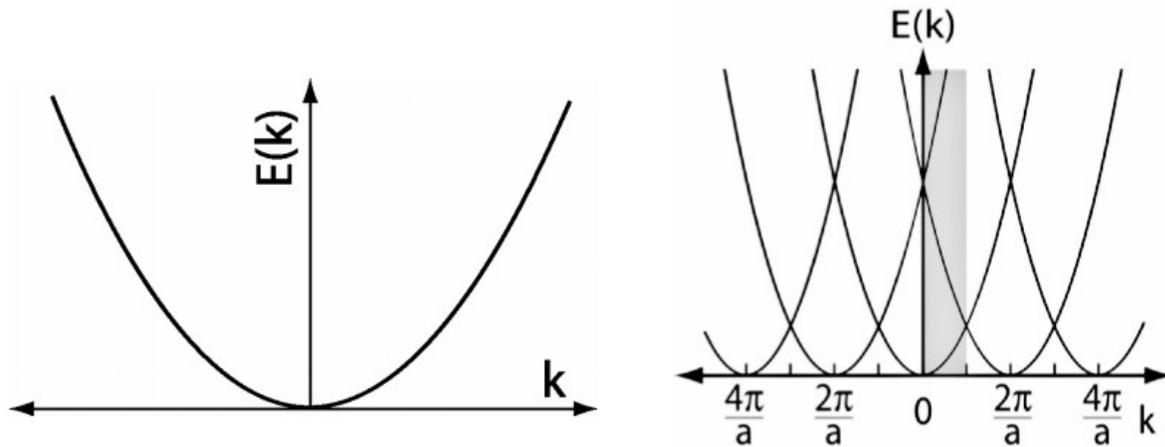


Fig. 1.3. Curvas Energía vs momento (vector de onda) de: a) modelo de electrón libre y b) electrón libre dentro de un potencial periódico. [5]

Como se mencionó, los electrones no están completamente libres dentro de la red cristalina. El potencial al que son sometidos no es cero, y tampoco constante, sino que cambia débilmente conforme a la posición en la red. Como la función de onda, el potencial periódico puede ser expandido por los mismos términos de Fourier, c_k , que relacionan ambos de la siguiente forma:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}k^2 - E\right]c_k + \sum_{k' \neq k} U_{k'} c_{k'} = 0 \quad (1.5)$$

Para construir la función de onda modificada, a partir de (1) se multiplica cada posible onda de electrón libre (recordando que siempre hay una para cada dirección, positiva y negativa, del eje en el que se desplazan) por c_k , y se suman los resultados para obtener una nueva función de onda.

La reflexión de Bragg es una característica relacionada con la propagación de ondas en cristales. Los términos de U_k muestran la mezcla de las ondas electrónicas que producen los efectos de interferencia como en la reflexión de Bragg. Cuando se consideran dos ondas con los mismos (o casi iguales) vectores de onda y energías, la interacción ocurre cerca de los puntos que intersectan en la gráfica de la figura 1.3 (b). Cuando la diferencia de energía entre dos curvas de la figura 1.3 (b) es grande comparada con la de la energía potencial, entonces el comportamiento es esencialmente de electrón libre; sin embargo, cerca de la intersección de dos curvas se modifican las energías.

Aproximando el potencial periódico, sólo el primer componente de la serie de Fourier, tenemos dos ecuaciones a partir de (5), representadas por la siguiente matriz:

$$\begin{pmatrix} E-E_1 & -U \\ -U & E-E_2 \end{pmatrix} \psi = 0, \quad (1.6)$$

donde E_1 y E_2 son las energías de electrón libre de dos curvas cerca del punto de intersección, y E es la energía en la intersección (donde $k_1=k_2$ y $E_1=E_2$), lo que deja:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm \sqrt{U} \quad (1.7)$$

Esta energía sólo es válida en la frontera $k_1=k_2$. Cuando nos alejamos de este punto la magnitud de la interacción decrece cuadráticamente con k .

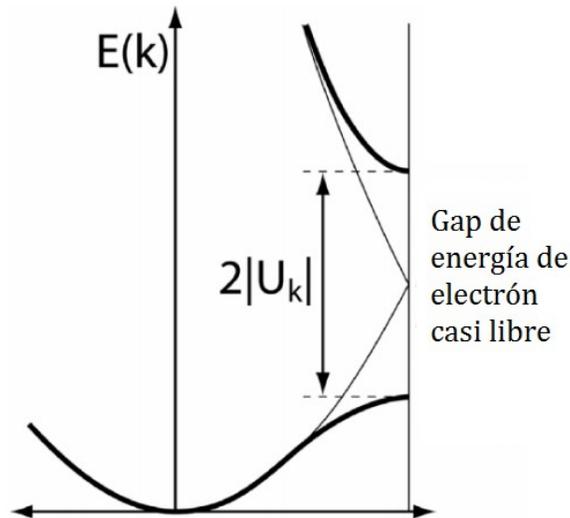


Fig. 1. 4. Diagrama mostrando la modificación a la energía $E(k)$, cerca de la zona de frontera. ^[5]

En tres dimensiones es el mismo procedimiento, sólo que se tiene que decidir cuáles son las longitudes de onda para la difracción de la red en múltiples direcciones. Esto se resuelve mediante la representación de la zona de Brillouin de la red. Ahora el diagrama $E(k)$, es más complicado y depende de la zona de Brillouin (fig. 1.5). El **band gap**, o banda de energía prohibida, es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia.

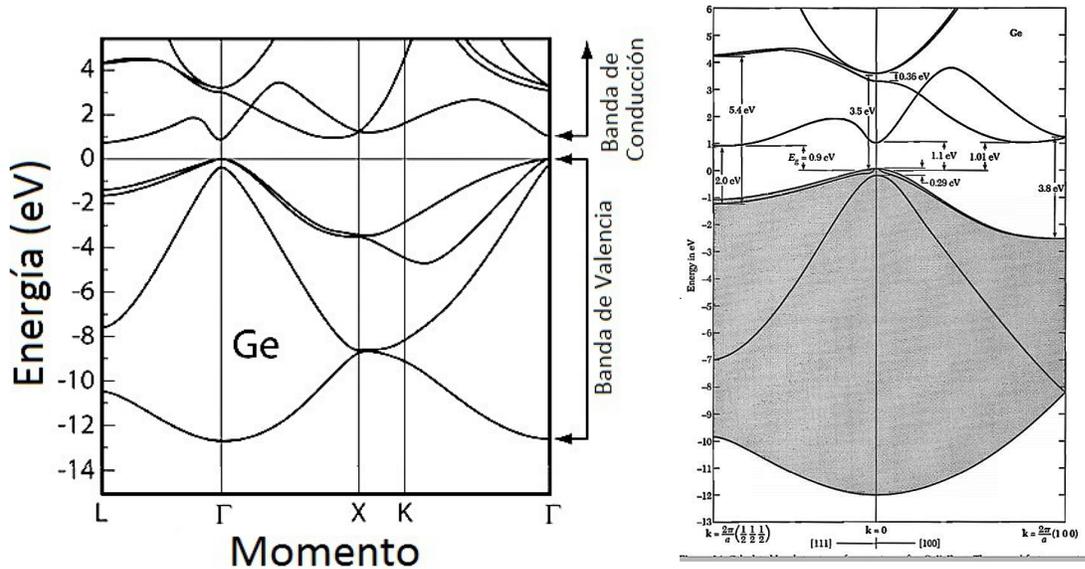


Fig. 1. 5. Diagrama Energía vs Momento en tres dimensiones para el Ge, Las direcciones en la zona de Brillouin están señaladas y las letras indican la posición en el espacio de momentos. [4,5]

I. 3 Par $e^- - h^+$

Cuando un electrón cuenta con la energía necesaria para saltar de la banda de valencia a la de conducción, deja un hueco en la banda de valencia. Los huecos, h^+ , son vacancias y se comportan como partículas con las mismas características del electrón, pero de carga positiva. Los h^+ tienen una vida muy corta, pues el electrón excitado pronto se desexcita para regresar a la banda de valencia, emitiendo un fotón. Son llamados “cuasipartículas” pues no lo son en realidad y su vida es muy corta. Existen dos tipos de semiconductores en cuanto al proceso de absorción de fotones por parte de los electrones de *gap* directos e indirectos.

En la absorción directa, un fotón es absorbido por el cristal formando un par electrón-hueco, donde la energía del band gap es directamente proporcional a la frecuencia del fotón absorbido:

$E_{gap} = \hbar\omega$. En la absorción indirecta el punto mínimo de la banda de conducción no coincide con el máximo de la banda de valencia, el par electrón-hueco está separado por un vector de onda k_c . En el proceso se crea un fonón (modo vibracional cuantizado) con frecuencia Ω y vector de onda k_c , para satisfacer las leyes de conservación de energía y momento. Así, la energía del fotón absorbido se transforma como: $\hbar\omega = E_{gap} + \hbar\Omega$.

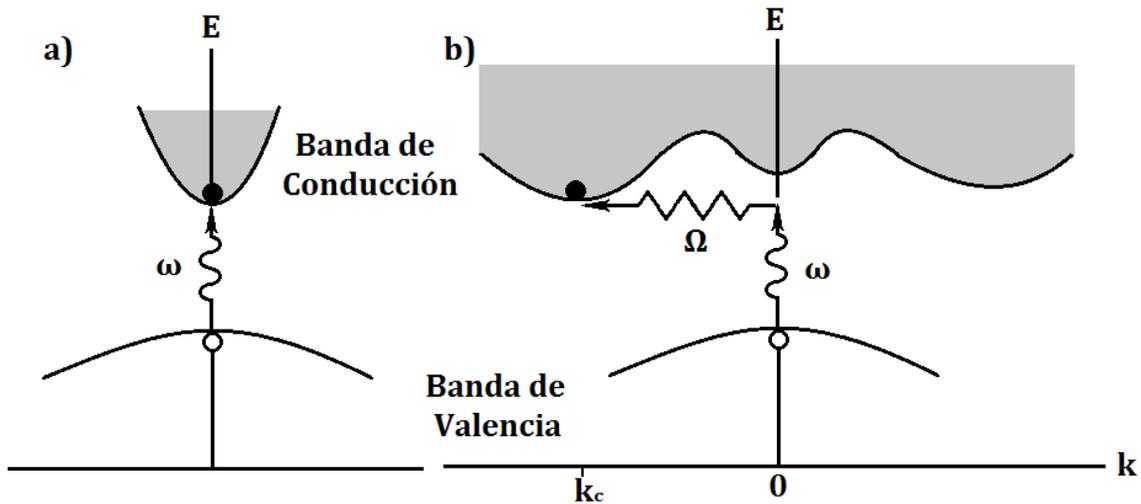


Fig. 1.6. Esquema de los dos tipos de transiciones que pueden ocurrir en los semiconductores: a) transición óptica directa y b) transición óptica indirecta, con la representación de un fonón con frecuencia Ω para satisfacer leyes de conservación.

Tanto el Ge como el Si pertenecen a los semiconductores de tipo de absorción indirecta. Cuando ocurre una recombinación $e^- - h^+$ en los materiales de tipo *gap* indirectos, la mayor parte de la energía es emitida en forma de calor en lugar de luz. Ésta es la razón de por qué los semiconductores de *gap* indirectos no emiten luz, además de tener bajos coeficientes de absorción óptica al ser más difícil obtener portadores de carga.

1.4 Conducción eléctrica y movilidad

La clasificación entre semiconductores, conductores o aislantes refiere a su habilidad para conducir electricidad. La conducción en un sólido está estrechamente relacionada con la temperatura de este, así mismo será el tamaño de la brecha prohibida de energía. En el cero absoluto un semiconductor se

comporta como aislante, pues la banda de valencia se encuentra completamente llena y no hay electrones “libres” en la de conducción. La tabla 2 muestra la energía del *band gap* para el Si y el Ge para dos temperaturas, 0 y 300K. En ambos casos la brecha de energía prohibida del Ge es menor que para el Si.

Tabla 2. Energía de brecha prohibida entre las bandas de valencia y conducción. ^[4]

Cristal	Energía del <i>Band Gap</i> (eV)	
	0 K	300 K
Ge	0.744	0.66
Si	1.17	1.11

Aunque también puede haber conducción por átomos cargados o iones, la más relevante para aplicaciones electrónicas es aquella por movimiento de electrones. La conductividad eléctrica, σ , es la propiedad del material para dejar pasar una corriente eléctrica:

$$\sigma = e(\mu_p p - \mu_n n), \quad (1.8)$$

donde e es la carga del electrón, μ_n y μ_p son las movilidades de portadores de cargas, electrones y huecos respectivamente, n y p son las concentraciones de electrones y huecos, respectivamente. Tanto el número de portadores de carga y su movilidad dependen de la estructura de bandas de energía del sólido. La movilidad es la magnitud de la velocidad de arrastre de un portador de carga por unidad de campo eléctrico:

$$\mu = \frac{v_d}{E}. \quad (9)$$

La movilidad, para e^- o h^+ es definida positiva, aunque sus velocidades sean opuestas en un campo.

Al añadir impurezas a un semiconductor, la concentración de los portadores de cargas (y el tipo de portadores) cambian drásticamente, así como la conductividad. Las impurezas “donantes” (tipo n) tienen más electrones de valencia con energías cercanas a las de la banda de conducción y pueden ser fácilmente excitados térmicamente hacia la banda de conducción. Las impurezas receptoras (tipo p) capturan electrones desde la banda de valencia, facilitando la formación de huecos.

REFERENCIAS

- [1] Terrasi, Antonio; Cosentino, Salvatore; Crupi, Isodiana; Mirabella, Salvo. *Ge nanostructures for harvesting and detection of light*. Capítulo 9.
- [2] Michel, Jurgen; Romagnoli, Marco. *Germanium as the unifying material for silicon photonics*. SPIE, Newsroom. 28 de Junio 2012. DOI: 10.1117/2.1201206.004285
- [3] Baldassarre, L.; Sakat, E.; Frigerio, J.; Samarelli, A.; Gallacher, K.; Calandrini, E.; Isella, G.; Paul, D.; Ortolani, M.; Biagioni, P. *Midinfrared Plasmon-Enhanced Spectroscopy with Germanium Antennas on Silicon Substrates*. Nano Lett. 12 de Octubre 2015. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b033247
- [4] Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc. Séptima edición. USA, 1996.
- [5] Rockett, Angus. *The Materials Science of Semiconductors*. Springer. USA, 2008.

CAPITULO II

SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE Ge

Una “nanoestructura” se define cuando al menos una de sus tres dimensiones espaciales es menor que el radio de excitón de Bohr. Cuando un material se presenta a escalas nanométricas, sus propiedades estructurales, químicas, ópticas y eléctricas cambian por completo en comparación al material en “bulto”. Esto por supuesto que ha sido estudiado ampliamente en diversas áreas, abriendo nuevas puertas a la tecnología de la miniaturización. Desde dispositivos nanoelectrónicos hasta nanomedicina con tratamiento menos invasivos, las nanociencias dominan actualmente un amplio campo de estudio. Entonces, ¿cuál es la importancia de generar nanoestructuras de materiales semiconductores?, y ¿cuáles son las propiedades que se aprovechan de estas estructuras?

II. 1. Confinamiento cuántico

El confinamiento cuántico (QC, por sus siglas en inglés “*Quantum Confinement*”) es un fenómeno que se define como la modificación en la relación de dispersión de electrón libre en función de la dimensión espacial de un sistema. La mecánica cuántica predice que, si un electrón libre está confinado dentro de una barrera de potencial, de modo que la dimensión espacial de la amplitud de onda del electrón sea mayor o igual que la dimensión espacial de la barrera de potencial, entonces los niveles de energía del electrón se vuelven discretos. Esto quiere decir, cuando los electrones en un material se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio se dice que están confinados, y cuando esta región es tan pequeña (comparable a la longitud de onda asociada al electrón, longitud onda de De Broglie), entonces comienza a observarse lo que se denomina “comportamiento cuántico”.^[1]

Las longitudes típicas van del orden de décimas de micras hasta los nanómetros ($10\mu\text{m}$ a 10^{-9}m). Además, los niveles de energía de los electrones son inversamente proporcionales al tamaño del sistema. Por lo tanto, el confinamiento cuántico se observará en experimentos ópticos cuando la dimensión del sistema se reduce sistemáticamente y se mide un aumento en la energía de fotones absorbidos/emitidos correspondientes a estados de transición de electrones. Sin embargo, debe de tenerse en cuenta que las propiedades ópticas de nanoestructuras no son sólo atribuibles al tamaño sino también a la forma o distancia espacial entre las partículas que las conforman.

Las estructuras que cuentan con barreras de potencial artificial son importantes en aplicaciones de dispositivos microelectrónicos, un ejemplo muy conocido es el caso del diodo láser. Estos diodos son diseñados por capas que se encargan de recolectar electrones y agujeros (e^- y h^+) lo que conforma el “chip” del material a escala atómica. La recombinación de las cargas libres resulta en una emisión láser muy eficiente. Esta estructura es un ejemplo de confinamiento cuántico en dos dimensiones (2-D) y son llamados pozos cuánticos (QW, “*Quantum Wells*”).

II.1. 1. Confinamiento cuántico en 3 dimensiones

Cuando se reducen las tres dimensiones espaciales de un sistema, los electrones están confinados a permanecer en el sistema, es decir, sin libertad de movimiento en ninguna de las dimensiones (0-D). A este tipo de nanomateriales se les conoce como puntos cuánticos (QD's, “*Quantum Dots*”). Ejemplos de sistemas 0-D están los nanocristales semiconductores (NC's, “*Nanocrystals*”), nanopartículas metálicas o puntos cuánticos modelados por técnicas litográficas (fig. 2.1.). Los electrones dentro de la estructura se repelen por lo que se necesitaría de mucha energía al introducir electrones adicionales, además de obedecer el principio de exclusión de Pauli. De esta forma los electrones en un punto cuántico forman órbitas de una manera muy similar a las de los átomos, por lo que también se los denomina “átomos artificiales”.

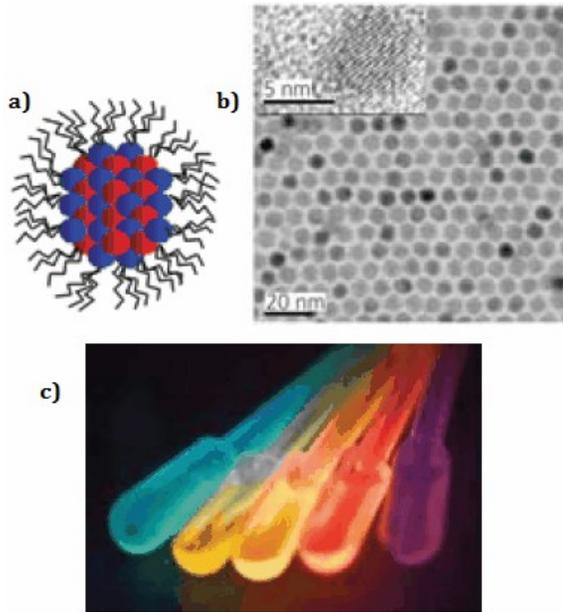


Fig. 2.1. a) Imagen esquemática de un QD. b) Imagen TEM de QD's en un arreglo hexagonal. c) Soluciones coloidales fluorescentes de QD's de CdSe/ZnS.^[2]

Se puede tomar a un electrón en un pozo de potencial esférico. Gracias a la simetría del Hamiltoniano se obtienen eigenestados y valores de la energía como:

$$E_{n,l,m} = E_{n,l} \quad \psi(r, \theta, \varphi) = Y_{l,m}(\theta, \varphi) R_{n,l}(r) \quad (2.1)$$

donde $Y_{l,m}$ son los armónicos esféricos y $R_{n,l}$ es la función de onda radial del problema. La energía y la parte radial son de la forma:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 \beta_{n,l}^2}{2mR^2} \quad R_{n,l}(r) = j_l(\beta_{n,l} r/R) \quad (2.2)$$

en (2) j_l son las funciones esféricas de Bessel de orden l y $\beta_{n,l}$ es el coeficiente cero n-ésimo de j_l .^[3]

II. 2. Propiedades ópticas resultado del QC ^[4]

Cuando radiación de intensidad $I_0 = |A|^2$ atraviesa un material de espesor x y coeficiente de absorción α , la intensidad decae de acuerdo con la del de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.3)$$

El coeficiente de absorción se define como el ratio entre la energía absorbida por unidad de volumen y tiempo y el flujo de energía electromagnética $u(c/n)$:

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\omega W(\omega)}{u(c/n)} \quad (2.4)$$

donde n es el índice de refracción del medio y $W(\omega)$ es la tasa de transiciones entre bandas por unidad de volumen.

La probabilidad P de transición de un electrón para pasar de un estado k_i de la banda de valencia a otro estado final k_f de la banda de conducción, inducido por un fotón de frecuencia ω , es calculada por la regla de oro de Fermi:

$$P_{vk_i \rightarrow ck_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \langle \phi_{ck_f} | \nabla e^{iqr} \mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{p} | \phi_{vk_i} \rangle \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.5)$$

La tasa total de transiciones entre bandas $W(\omega)$ se obtiene sumando para todos los estados ($\forall k$) permitidos de transición en la zona de Brillouin (ZB) entre las bandas de conducción y de valencia:

$$W(\omega) = \sum_{C,V} \int_{ZB}^{\text{@}k} \frac{2dk}{(2\pi)^3} P_{vk_i \rightarrow ck_f} \quad (2.6)$$

Mientras que la densidad de energía electromagnética $u(c/n)$ está dada por:

$$u = \frac{n^2 A_0^2 \omega^2}{2\pi c^2} \quad (2.7)$$

A partir de las ecuaciones (2.3) a (2.7) se obtiene el coeficiente de absorción de un material semiconductor, el cual es:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm^2 \omega} \sum_{C,V} \int_{ZB}^{\text{@}k} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \langle \phi_{ck_f} | \nabla e^{iqr} \mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{M}_{cv}(k) | \phi_{vk_i} \rangle \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.8)$$

De 2.8, $\mathbf{M}_{cv}(k) = \langle \phi_{ck_f} | \nabla e^{iqr} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \phi_{vk_i} \rangle$ es el elemento de matriz óptica y describe la probabilidad efectiva de transición electrónica. Pasar de un estado de la banda de valencia a la banda de conducción implica la absorción de un fotón de energía $\hbar\omega$. Finalmente el coeficiente de absorción puede ser descrito a partir de la Ley de Tauc (basada en referencias a las transiciones de estados entre bandas de valencia y conducción):

$$\alpha = \frac{B}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_g)^2 \quad (2.9)$$

La ley de Tauc se utiliza para describir semiconductores amorfos, E_g es la energía de la banda prohibida del material y B es el coeficiente de Tauc. B es proporcional al elemento de matriz óptica M^2 y mide la magnitud del acoplamiento entre estados de las bandas de valencia y conducción que participan en el proceso de absorción de luz.

La sección eficaz de absorción σ es definida como coeficiente de absorción α normalizado a la densidad de todos los átomos envueltos en el proceso de absorción de un fotón. Se suele utilizar σ debido a que las muestras generalmente tienen diferentes centros de absorción. Descrito a partir del formalismo de la ley de Tauc se expresa como:

$$\sigma = \frac{B^*}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_g)^2 \quad (2.10)$$

Donde B^* es el coeficiente de Tauc modificado, pero tiene el mismo significado físico que B sólo escalado a la densidad atómica de la muestra específica.

A partir de medir el coeficiente de absorción se puede obtener tanto la energía de la banda prohibida E_g , así como la magnitud de transición de luz absorbida (a través de B). Al tener nanoestructuras se tiene que considerar el incremento de la brecha de energía prohibida aunado a los efectos de confinamiento cuántico. Este aumento se expresa (a partir de aproximaciones de masa efectiva) a partir de:

$$E_g(L) = E_g(\text{bulto}) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{eh} L^2} \quad (2.11)$$

De (2.11) m_{eh} es la masa efectiva del par electrón-hueco y L representa tanto el diámetro de un punto cuántico como de un alambre cuántico. Esto es, es el diámetro para cualquiera de las estructuras 0-D (QD's) en coordenadas esféricas, ó 1-D 2-D (QW's) en coordenadas cilíndricas.

II. 3. Métodos experimentales para la fabricación de QD's^[5]

Aunque existen muchos métodos para conseguir estructuras que contengan materiales a escalas nanométricas, prácticamente los podemos dividir en dos técnicas: comenzar desde lo macroscópico y reducirlo a escala nanométrica o al revés, comenzar con una unidad (puede ser un átomo o molécula) y transformarla en una entidad de longitudes deseadas. Actualmente y con las diversas necesidades la miniaturización de elementos se requiere tanto de materiales orgánicos como inorgánicos. Además de que los métodos de síntesis deben ser eficaces en cuanto a controlar racionalmente el tamaño y forma además de ofrecer estabilidad, es decir, que estas características se mantengan con el tiempo.

Entre los métodos que utilizan la aproximación de macroscópico a microscópico están la evaporación térmica, depósito químico en fase de vapor (*CVD, Chemical Vapor Deposition*), molienda de partículas y la implantación iónica. A continuación, se menciona un poco de qué consisten al menos éstos métodos.

a) **Evaporación térmica**, consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material a depositar. Se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría.

b) **Depósito químico en fase vapor**, consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles en el interior de una cámara de vacío (reactor), en o cerca de la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nanopartículas.

c) La **molienda** de partículas de tamaño macro o micrométrico, se realiza por medio de molinos de alta eficiencia; al salir las partículas se clasifican por medios físicos, recuperándose las de tamaño nanométrico. Esta técnica es de especial cuidado pues durante el proceso de molido los materiales iniciales pueden sufrir cambios energéticos, debido a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio.

d) **Implantación iónica**, consiste en que los iones de un material pueden ser implantados en un sólido, cambiando por tanto las propiedades físicas y químicas de este último.

Entre los métodos que utilizan la aproximación de lo más pequeño a macro, para la síntesis de nanopartículas los más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos. Los métodos

químicos tienen la ventaja de ser más baratos que los anteriores. Inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos.

II. 3. 1. Implantación Iónica ^[6,7]

La implantación iónica es usada actualmente para el diseño y construcción de muchos de los dispositivos microelectrónicos basados en semiconductores. Se basa en introducir átomos en un material sólido por medio del bombardeo del material con iones a energías que van desde eV a MeV. Esta herramienta sirve como medio para la modificación a conveniencia de las propiedades mecánicas, químicas, eléctricas, ópticas o estructurales de los materiales. Es altamente usada en las tecnologías de procesamiento y fabricación de dispositivos CMOS (semiconductor óxido-metálico complementario).

El proceso físico de implantación iónica implica que iones (de carga positiva) penetran en materia produciendo ionización. La ionización se produce al atraer eléctricamente a los electrones menos ligados de los átomos cercanos que encuentran en el camino. En cada ionización pierden energía frenándose gradualmente hasta que finalmente llegan al reposo. Claro que no sólo pierden energía al interactuar con los electrones (frenado electrónico), dado que también ocurren choques con los átomos del material, el frenado también se ve modificado por este proceso (frenado nuclear). Al detenerse ya habrán ganado electrones del material, por lo que quedarán implantados como átomos neutros en la red del sólido.

Al hablar de haces de partículas energéticas (radiación) no sólo ocurre la penetración en la materia sino también existe un depósito de energía. Esta energía es la que propicia la modificación estructural del sólido y así se genera un cambio en sus propiedades para fines específicos. Los procesos resultantes de la interacción radiación-materia depende del tipo de radiación, así como de su energía, teniendo como algunos de los efectos (figura 2.2):

- ionización y excitación,
- desplazamiento de los núcleos,
- erosión,

- cascadas de colisiones e
- implantación.

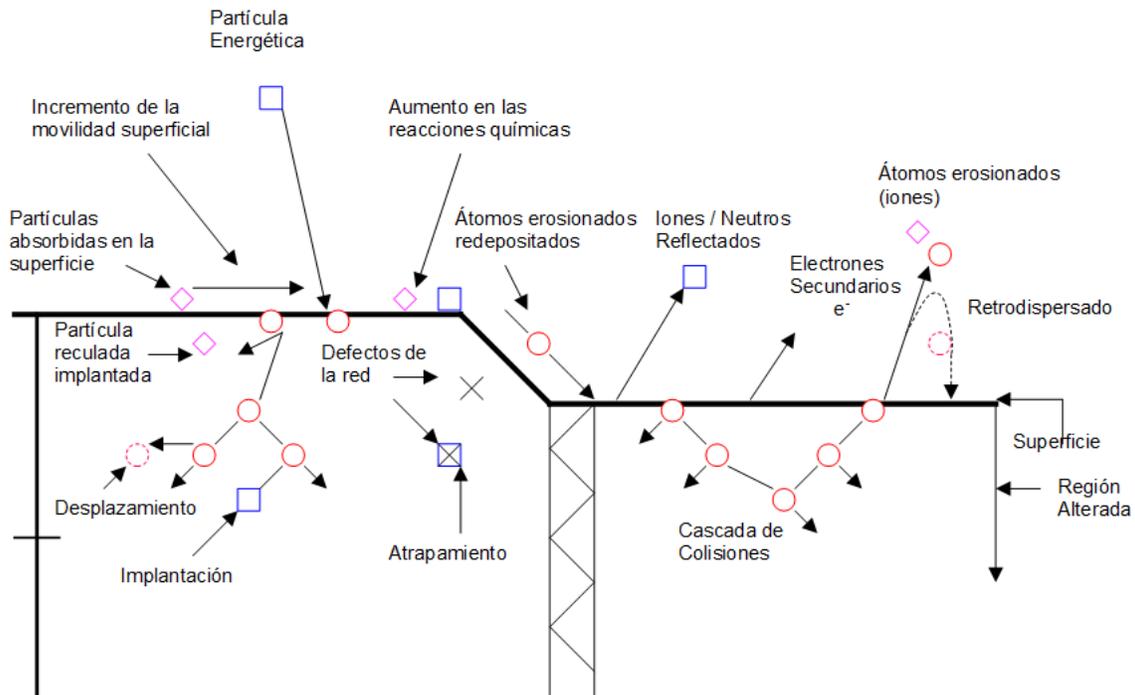


Fig. 2.2 Esquema de la interacción de radiación de partículas energéticas con la materia. [8]

Sección Transversal [9]

La sección transversal de interacción (σ) es la cantidad que cuantifica la probabilidad de que se lleve a cabo algún tipo de interacción. Ya que la sección transversal implica un área efectiva de los iones entrantes en cada punto de interacción tendrá unidades de área [cm^2] o de barns ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$). Así, la probabilidad de que uno de los iones incidentes interactúe con la muestra se calcula como el producto de la sección transversal con la densidad de átomos por unidad de área (dx):

$$P = \sigma dx \quad (2.12)$$

Poder de Frenado

Como se mencionó, la interacción del ion con el material genera la pérdida de la energía de éste. El poder de frenado se define como la unidad de energía perdida por unidad de longitud recorrida, dE/dx . También se mencionó que la pérdida de energía se debe tanto a colisiones nucleares (n) como

electrónicas (e), siendo mayores con los núcleos. Por lo tanto, el poder de frenado total se expresará como:

$$\frac{dE}{dx_T} = \frac{dE}{dx} i_n + \frac{dE}{dx} i_e \quad (2.13)$$

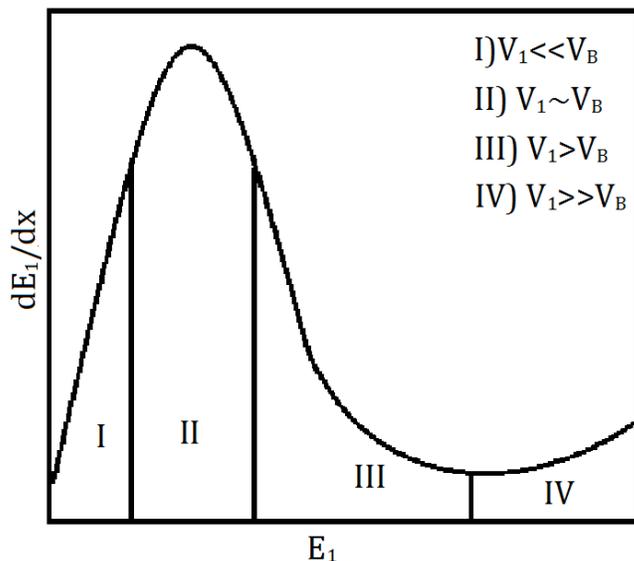


Fig. 2.3. Cuatro regiones del frenado electrónico. V_1 corresponde a la velocidad del proyectil y $V_B = 2.19 \times 10^8$ cm/s es la velocidad de Bohr, correspondiente al orden de la velocidad de los electrones en el material. ^[5]

El **frenado electrónico** se puede explicar dependiendo de la relación velocidad del ion incidente, o proyectil, (V_p) y la velocidad de los electrones del medio en el que incide. En la figura 2.3 se expresan las cuatro regiones referentes a la relación entre estas dos cantidades. En la región III, a altas energías no relativistas, el poder de frenado electrónico se expresa como:

$$\left(\frac{dE_1}{dx}\right)_e = \frac{4\pi z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} n_2 B \quad \text{con} \quad B = z_2 \ln\left(\frac{2m_e v_1^2}{\langle I \rangle}\right) \quad (2.14)$$

B es el número de frenado (expresado a partir de tratamiento cuántico de Bethe-Bloch), $\langle I \rangle$ es la energía promedio de ionización, n la densidad electrónica del material, z_1 y z_2 son los números atómicos del proyectil y blanco, respectivamente; e y m_e son la carga y la masa del electrón y v_1 la velocidad del proyectil.

Para el **frenado nuclear** se debe tomar en cuenta que las masas de los núcleos y del proyectil son comparables y el tipo de colisiones que ocurren son elásticas. Depende de la energía transferida a los átomos (núcleos) moviéndose una distancia dx :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = N \int_{T_{min}}^{T_M} \sigma T \frac{d_\sigma(E)}{dT} dT \quad \text{con} \quad T_M = \frac{4 m_1 m_2 E_1}{(m_1 + m_2)^2} \quad (2.15)$$

T_{min} y T_M son las energías mínima y máxima transferidas, que dependen de la masa y la energía del ion proyectil y de la masa de los átomos del material. Mientras que $d_\sigma E/dT$ es la sección transversal diferencial de transferencia de energía.

Alcance

Los iones proyectiles experimentan entonces de dos tipos de frenados, nuclear y electrónico, antes de quedar implantados en el material. Si la velocidad del ion es alta, el trayecto será casi lineal pues las desviaciones debido al frenado electrónico son mínimas. Cuando la velocidad disminuye, sufre desviaciones drásticas debido al frenado nuclear. Por lo tanto, la trayectoria que obedecerán será de tipo intrincada, irregular en las tres dimensiones espaciales. En la figura 2.4 se puede observar el tipo de trayectoria típica de iones pesados.

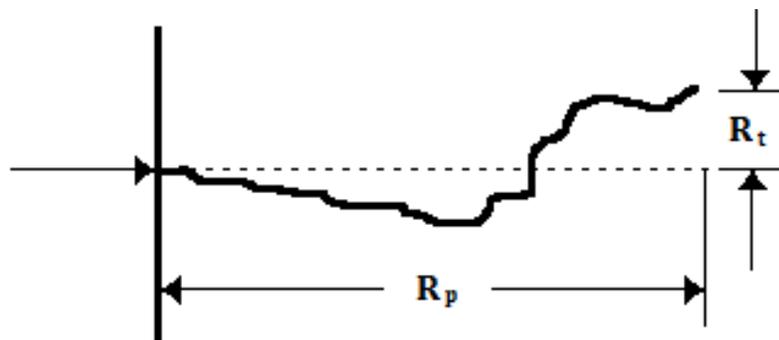


Fig. 2.4 Trayectoria típica de un ion pesado en un material. R_t es el alcance transversal y R_p es el alcance proyectado. [7]

El alcance lineal R_L es la distancia total recorrida sobre la trayectoria, desde que el proyectil penetra hasta que se detiene. R_L depende del poder de frenado total y es proporcional a la energía inicial E_0 del ion incidente.

$$R_L(E_0) = \int_{E_0}^0 \left[\frac{-dE_T}{dx} \right]^{-1} dE_1 \quad (2.16)$$

El alcance proyectado R_p y transversal R_t son las proyecciones de RL en la dirección que viaja el ion incidente y la dirección perpendicular, respectivamente. R_p representa la profundidad total a la que el ion quedará implantado, por lo que lo convierte en una de las cantidades más importantes en la implantación iónica.

II.3.2 Crecimiento de Nanocristales

Después de la implantación de iones en la matriz se necesitará de un tratamiento térmico que promueva la nucleación y crecimiento de los nanocristales. La nucleación y crecimiento son fenómenos cinéticos asociados a la cristalización. La nucleación se refiere a la aparición de una nueva fase estable, en la cristalización (o nanocristalización) es cuando se forman núcleos cristalinos a partir de entes unitarios, en este caso son los iones implantados en la matriz. El crecimiento se le llama al proceso de formación capa por capa del cristal.

Cuando las dosis de implantación de iones son altas, lo que implica mucho tiempo y calentamiento de las matrices, puede ocurrir que la nucleación y nanocristalización se lleve a cabo. Aunque se debe de tener en cuenta que este proceso no es homogéneo y aún se encuentran muchas impurezas introducidas. Entonces una formación homogénea de nanocristales se debe de alcanzar gracias a tratamientos térmicos. Este tipo de tratamientos (generalmente llamado como recocido de las muestras) fomentan la movilidad y saturación de las impurezas implantadas, promoviendo la nucleación y formación de cristales, además de pasivar los defectos en las muestras. ^[10,11]

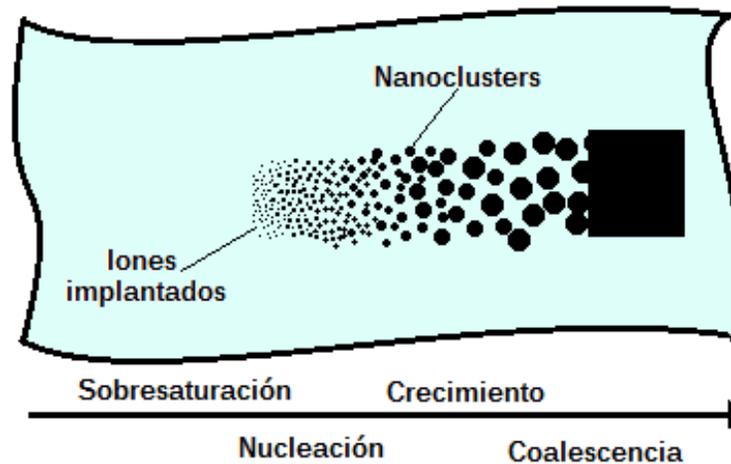


Fig. 2.5. Esquema general para la síntesis de nanoestructuras a partir de implantación iónica y posterior tratamiento térmico. La flecha considera el tiempo de recocido. ^[10]

Tratamientos Térmicos

Se utilizan diversas atmósferas durante los tratamientos térmicos a partir del gas inmerso. A partir de atmósferas con gases moleculares, como hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), argón (Ar) o combinaciones de ellos, la señal óptica fotoluminiscente de nanocristales de materiales semiconductores en matrices de dióxido de silicio es mejorada, pues se pasivan controladamente los defectos superficiales. Mientras que en el trabajo de K. Masuda, et al ^[12] el crecimiento de nanocristales de germanio a partir de la implantación iónica (a afluencias del orden de $\times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ o incluso de implantación a multi-energías) se han utilizado como atmósferas durante el recocido el nitrógeno (N_2). Otro caso es el trabajo de Q. Chen y colaboradores ^[13] donde la atmósfera utilizada fue de hidrógeno-argón (10%: H_2 /90%: Ar), (a partir de implantación iónica a afluencia del orden de $\times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ y posterior irradiación con neutrones) como tratamiento para pasivar defectos además de que las partículas sintetizadas presentaron una distribución más estrecha en los tamaños.

Se encuentra entonces que los gases más utilizados durante los procesos de recocido son:

- Nitrógeno: considerado inerte.
- Hidrógeno: es altamente reductor y se utiliza para eliminar la oxidación.
- Oxígeno: es oxidante.

- Argón y Helio: son gases inertes.

Se pueden tener combinación de ellos dependiendo del tipo de atmósfera que se busque, oxidante o reductora, y a diferentes concentraciones. Generalmente una atmósfera oxidante se consigue a partir de oxígeno-nitrógeno, mientras que una reductora a partir de nitrógeno-hidrógeno.

REFERENCIAS

- [1] Barbagiovanni, E. G.; Lockwood, D. J.; Simpson, P.J. and Goncharova, L. V. *Quantum Confinement in Si and Ge Nanostructures*. J. Appl. Phys. 111 (034307), 2012.
- [2] Guyot-Sionnest, Philippe. *Quantum Dots: An Emerging Class of Soluble Optical Nanomaterials*. Material Matters. Vol. 2, Issue 1.
- [3] Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc. 7th edition. USA, 1996.
- [4] Terrasi, A.; Cosentino, S.; Crupi, I.; Mirabella, S. *Ge nanostructures for harvesting and detection of light*. Capítulo 9.
- [5] Zanella, Rodolfo. *Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño*. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnologías. Vol. 5-1. Enero-junio, 2012.

- [6] Nastasi, M.; Mayer, J. *Ion Implantation and Synthesis of Materials*. Springer; Primera edición. 2006.
- [7] Rickards-Campbell, J. *La física de las radiaciones en la materia*. Dirección General de Divulgación de la Ciencia, UNAM; Primera edición. 2001.
- [8] Hernández Colorado, P. *Clase Interacción Partículas y Sputtering*. Notas de la clase de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias. 2011.
- [9] Bird, J; Williams, J. *Ion Beams for Materials Analysis*. Academic Press Australia; Primera edición. 1989.
- [10] Heinig, K.; Müller, T.; Schmidt, B.; Strobel, M. and Möller, W. *Interfaces under ion irradiation: growth and taming of nanostructures*. Applied Physics A, 77(1): 17-25. 2003
- [11] Bornacelli, J.; Reyes-Esqueda, J.; Rodríguez-Fernández, L.; Ruvalcaba-Sil, J.; Jaimes, F.; and Oliver, A. *Enhancement and stability of photoluminescence from Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix by H₂ passivation*. Applied Surface Science, 300(0):178-183. 2014.
- [12] Masuda, K.; Yamamoto, M.; Kanaya, M. and Kanemitsu, Y. *Fabrication of Ge nanocrystals in SiO₂ films by ion implantation: control size and position*. Journal of Non-crystalline solids, Vol (299-302) (2): 1079-1083. 2002.
- [13] Chen, Q.; Lu, T.; Xu, M.; Hu, Y. *Fabrication of uniform Ge-nanocrystals embedded in amorphous SiO₂ films using Ge-ion implantation and neutron irradiation methods*. Applied Physics Letters, 98: 073103. 2011.

CAPITULO III

TÉCNICAS DE ANÁLISIS

Una vez que se cuenta con un material sintetizado con nanopartículas es necesario saber la cantidad de material incrustado, profundidad y tamaño de partícula obtenida. Se cuenta con una amplia cantidad de técnicas utilizadas para el análisis de estos aspectos, sin embargo, no todas son las adecuadas en todos los casos. Al tener un material al que se les realizó una implantación a energías elevadas, el material inyectado no quedará en superficie, por lo que cualquier tipo de microscopía no servirá; sin embargo, la técnica de análisis de Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (RBS, por sus siglas en inglés *Rutherford Backscattering Spectrometry*) nos proporciona indirectamente la concentración de átomos implantados, así como la profundidad dentro de la matriz.

Para el tamaño de partículas obtenidas no se puede observar por medio de técnicas microscópicas, por lo mencionado anteriormente, pero contamos con un método indirecto para este propósito. La espectroscopía por fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés *Photoluminescence*) consiste en hacer incidir luz de determinada energía y detectar la señal a una energía diferente. Como se vio en el capítulo anterior la energía de gap asociada a un material que se miniaturiza depende del tamaño de éste (ec. 2.11) debido al confinamiento cuántico. A continuación, se dará una revisión a éstas dos técnicas de análisis.

III.1. Retrodispersión de Rutherford (RBS) ^[1,2]

RBS es una técnica analítica de origen nuclear cuyo principio consiste en hacer incidir un haz de iones ligeros y monoenergéticos en la muestra a analizar. Los iones son retrodispersados como resultado de la interacción con los átomos de la muestra. Las partículas retrodispersadas son posteriormente detectadas y analizadas (fig. 3.1 (a)), la pérdida de energía y el ángulo de dispersión proporcionarán la composición elemental y distribución dentro del material. En esta técnica se deben tener en cuenta dos factores importantes: factor cinemático de dispersión y sección

transversal de dispersión; en ellos se engloba la física necesaria para describir y entender esta técnica.

Cuando un haz de iones energéticos incide sobre un material, entre los procesos que ocurren al interactuar con los átomos de la muestra se encuentran las colisiones elásticas con los núcleos. Durante el proceso inicial la partícula incidente tiene una energía E_0 y masa m_1 , mientras que los núcleos constituyentes estarán en reposo (energía cero) y masa m_2 . Después de la colisión ambas partículas habrán cambiado de posición, así como de energía.

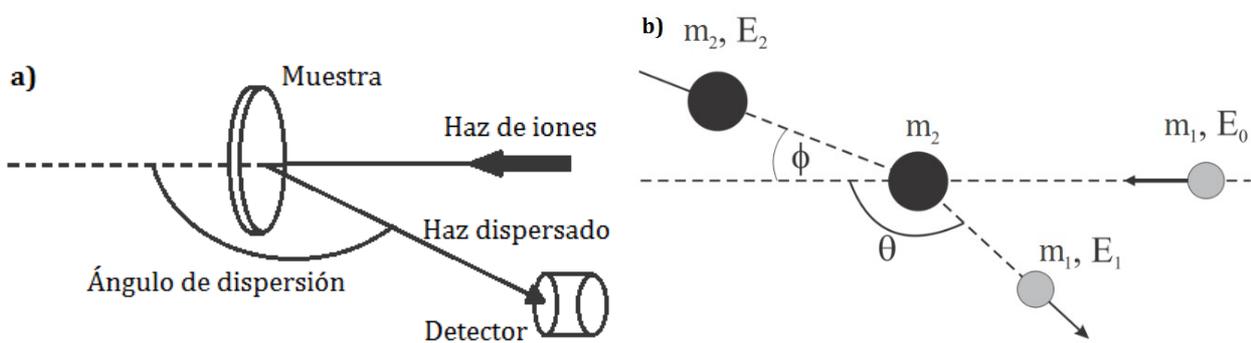


Fig. 3.1. a) Geometría experimental durante el proceso de análisis RBS y b) Esquema de una colisión elástica entre dos partículas de diferentes masas, principio en el que se basa la técnica de análisis RBS.

A partir del análisis de una colisión elástica se puede describir al **factor cinemático de dispersión: k** . La partícula incidente sufre una pérdida de energía después de la colisión, de forma:

$$E_1 = kE_0 \quad \text{donde} \quad E_0 > E_1 \quad (3.1)$$

El factor cinemático de dispersión, k , depende el ángulo de dispersión ϑ y las masas del proyectil (m_1) y el blanco (m_2):

$$k = \left(\frac{m_1 \cos \theta \pm \sqrt{m_2^2 - m_1^2 (\sin \theta)^2}}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (3.2)$$

Ya que E_0 y m_1 son conocidas, E_1 y θ se conocerán después de la colisión al ser detectadas, a partir de las ecuaciones anteriores se puede despejar e identificar el valor de la masa del átomo que constituye la muestra, m_2 .

Sección Transversal de dispersión de Coulomb ^[1,3,4]

Hablando más rigurosamente, la colisión física entre ambas partículas no llega a ocurrir. La partícula incidente es una partícula cargada, y si se considera la interacción sólo con los núcleos (la partícula que incide es mucho más pesada que los electrones) se habla de carga $+Ze$ para ellos (Z , es el número atómico del átomo con el que colisiona). En realidad, tenemos una colisión entre partículas cargadas y se describe mediante una *Colisión de Coulomb*.

En realidad, las colisiones con los electrones y núcleos determinan una pérdida de energía, pero sólo las que ocurren con los núcleos determinarán la dispersión. Cuando una partícula con momento $p=m_1v$ y carga Z_1e pasa cerca de un núcleo pesado de carga Z_2e y masa m_2 , con un parámetro de impacto b , sufre una deflexión angular ϑ por la acción del potencial central que actúa en el sistema (fig. 3.2).

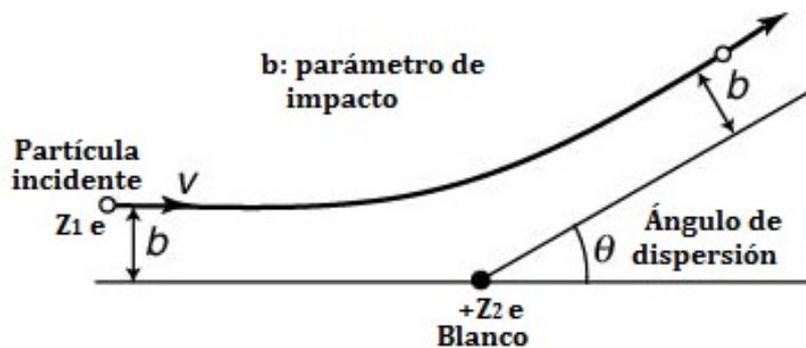


Fig. 3.2. Dispersión de Coulomb entre dos partículas cargadas.

El ángulo de dispersión, o deflexión, se aproxima por:

$$\theta \approx \frac{\Delta p}{p} = \frac{2Z_1Z_2e^2}{pvb} \quad (3.3)$$

Mientras que la sección eficaz diferencial, $d\sigma/d\Omega$ (con unidades de área por unidad de ángulo sólido, por átomo), está definida a partir de la siguiente relación: ^[3]

$$n b db d\phi = n \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin\theta d\theta d\phi \quad (3.4)$$

donde n es el número de partículas incidentes por unidad de área por unidad de tiempo. El lado izquierdo de la ecuación (3.4) es el número de partículas incidentes por unidad de tiempo en el ángulo azimutal entre $(\phi, \phi + d\phi)$, el parámetro de impacto en el intervalo $(b, b+db)$. El lado derecho es el número de partículas dispersadas por unidad de tiempo, saliendo a ángulos (ϑ, ϕ) en el elemento de ángulo sólido $d\Omega = \sin\vartheta d\vartheta d\phi$. Esta ecuación representa la conservación de partículas, y la relación entre el parámetro de impacto y el ángulo de dispersión.

A partir de la ecuación (3.4) podemos escribir la forma clásica de la sección eficaz diferencial:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\theta} \sqrt{\frac{db}{d\theta}} \sqrt{\dot{\theta}} \quad (3.5)$$

El valor absoluto se agrega por el hecho de que db y $d\theta$ pueden tener signos opuestos y la sección eficaz es definida positiva. Finalmente, realizando un análisis para ángulos pequeños y conservación de momento angular y energía se llega a la ecuación que Rutherford dedujo en 1911: ^[3]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \simeq \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2 m_1 v^2} \right)^2 \csc^4 \frac{\theta}{2} \quad (3.6)$$

Sección eficaz total, σ , es la superficie efectiva de la partícula blanco que produce una desviación, para encontrarla es necesario integrar respecto al ángulo sólido:

$$\sigma_{\text{TOT}} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin\theta d\theta d\phi \quad (3.7)$$

La sección transversal diferencial de dispersión en el sistema del laboratorio está dada por: ^[4]

$$\sigma_R = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 E} \right)^2 \frac{4 \left\{ \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta} + m_2 \cos \theta \right\}^2}{m_2 \sin^4 \theta \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}} \quad (3.8)$$

donde E es la energía del proyectil. σ_L tiene unidades de [mb/sr] (milibars/steroradianes) y es válida en el caso de que $m_1 < m_2$.

III.1.1 Configuración experimental

Se puede apreciar en la figura 3.3 un esquema general de la configuración experimental para la técnica RBS. La fuente que generará un haz de iones monoenergéticos y colimados es un acelerador de partículas, generalmente se usan partículas alfa, α (He^{+2}). La cámara de dispersión es una cámara al vacío, lo que asegura colisión sólo con el blanco y que no haya una pérdida de energía de las partículas alfa. Los iones serán dispersados al chocar con la muestra, o blanco, y posteriormente impactarán al detector, localizado a un ángulo fijo, el cuál es el ángulo de dispersión mencionado antes.

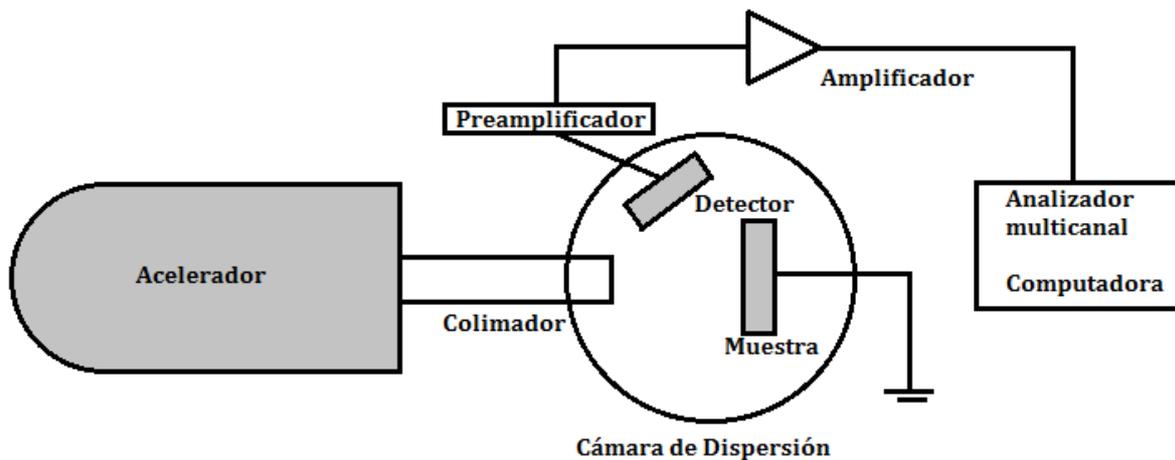
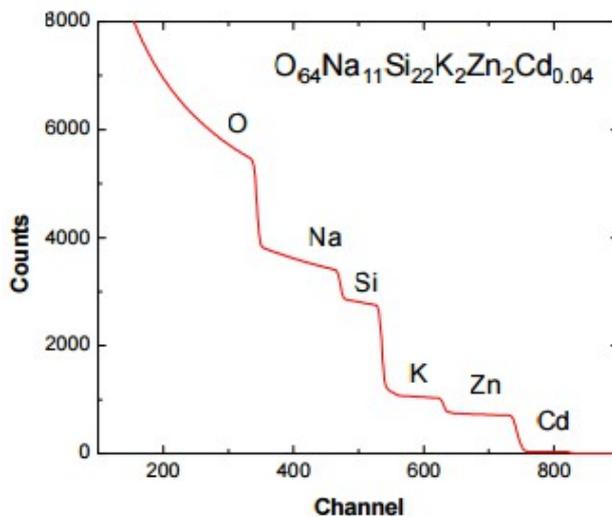


Fig. 3.3. Configuración experimental para análisis de muestras mediante la técnica RBS.

El detector está conectado a un amplificador que transfiere la señal a un analizador multicanal. El analizador se encarga de clasificar los pulsos de entrada, el número de partículas que inciden en el detector, según su amplitud y los categoriza en diferentes “canales”. Posteriormente la señal llega a una computadora que nos permite visualizar la señal en forma de espectro, pues el número de canal tiene una relación lineal con la energía de los iones dispersados.



Fig, 3.4. Ejemplo de un espectro RBS calculado de un vidrio cerámico. Simulación usando código SIMNRA. ^[1]

III.1.2 Detector de radiación ^[1,6-7]

Existen diferentes tipos de detectores de radiación, entre los cuáles se encuentran los siguientes:

- detectores de semiconductores

- detectores de centello
- detectores químicos
- detectores gaseosos
- detectores termoluminiscentes.

El tipo de detector que se utiliza en la técnica es de semiconductor (silicio, Si^4), llamados detectores de “barrera superficial”. Las partículas que son dispersadas se encuentran ionizadas (He^{+2}), son partículas con una carga eléctrica que al pasar por el detector producen pulsos de voltaje cuya amplitud es proporcional a la energía E de cada una de las partículas.

Ahora veremos cómo los pulsos de voltaje se producen dentro del detector. El silicio es un átomo con 4 electrones de valencia; en un semiconductor puro de silicio cada átomo comparte un electrón con sus vecinos cercanos, mediante un enlace covalente (fig. 3.5). Sin embargo, existen materiales de semiconductores extrínsecos. Este tipo de materiales semiconductores se logran por medio del “dopaje” del material, es decir, se le añaden impurezas en la estructura.

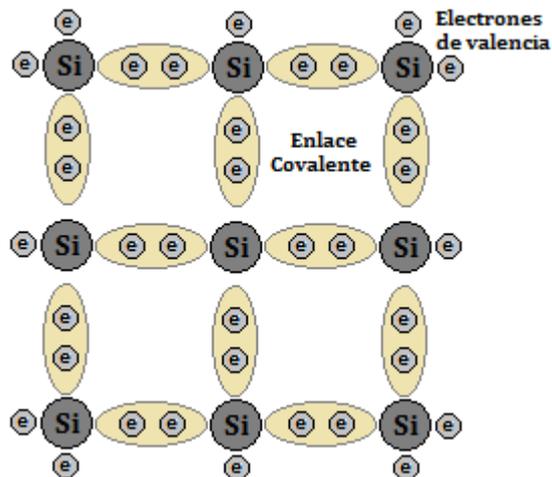


Fig. 3.5. Semiconductor puro de Si, se muestran átomos de silicio formando enlaces de tipo covalente con sus vecinos, por medio de sus electrones de valencia.

Los semiconductores extrínsecos a su vez se dividen en los tipos “ n ” o “ p ”, y se refieren al tipo de impurezas añadidas. Los semiconductores extrínsecos del tipo n están formados por átomos de material semiconductor (Si, en este caso) al que se le añaden impurezas con átomos pentavalentes, es decir, con 5 electrones de valencia. Como los átomos de Si tienen 4 electrones de valencia y los átomos añadidos tienen 5, se forman 4 enlaces covalentes y sobraré un electrón por

cada átomo de impureza que quedará libre. Estos electrones libres serán los portadores de electricidad en el semiconductor (fig. 3.6. a)).

A los semiconductores extrínsecos del tipo p se le añaden impurezas con átomos trivalentes (con 3 electrones de valencia). Ahora sólo se podrán formar 3 enlaces covalentes y sobrarán un hueco libre en la espera de recibir un electrón. Ahora los huecos serán los portadores positivos de carga en el semiconductor (fig. 3.6. b)).

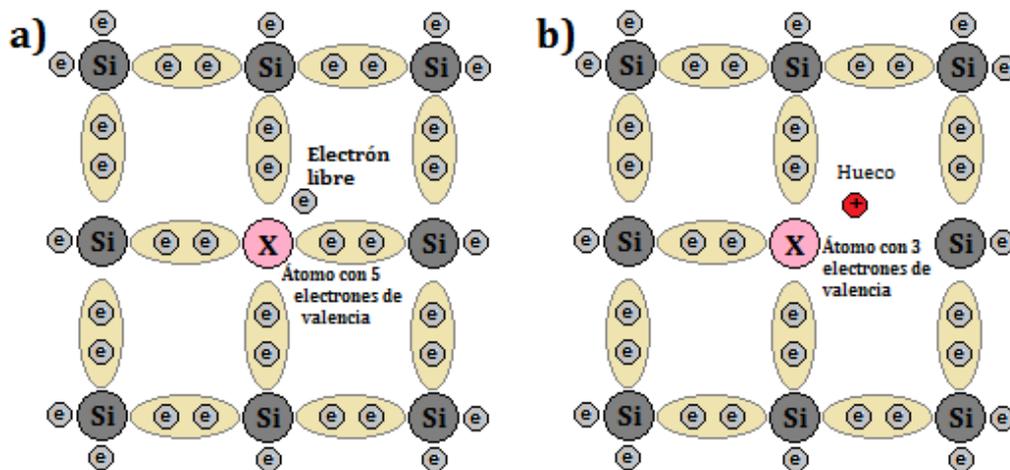


Fig. 3. 6. Semiconductores extrínsecos de Silicio por medio de añadir impurezas. a) Tipo n, con electrones (-) como portadores de carga y b) Tipo p, con huecos (+) como portadores de carga.

Aunque los dos tipos de semiconductores contienen cargas libres (electrones o huecos), se mantienen eléctricamente neutros. Cuando se unen, los electrones libres del semiconductor tipo “n” que se encuentran más cercanos a la unión serán atraídos por los huecos libres del otro. Así, los electrones y huecos se recombinan; y siendo que los electrones son los que se mueven se genera una corriente interna. Como consecuencia de la recombinación los átomos o impurezas agregadas se quedarán cargadas a ambos lados de la unión, formándose una **barrera interna de potencial**. La barrera interna de potencial se puede incrementar o disminuir por medio de la polarización de la unión.

La polarización se crea al conectar el dispositivo (semiconductor p-n) a una fuente de corriente continua (pila o fuente de alimentación). Para el caso en que la polarización sea directa (fig 3.7.a) se coloca el polo negativo al semiconductor n y el positivo al p . El polo negativo repele los electrones libres y estos se dirigen a la unión p-n. En el semiconductor p sus electrones de valencia

son atraídos al polo positivo por lo que los huecos, cargas positivas, se dirigen a la unión. Mientras continúen conectados a la batería y la diferencia de potencial en ésta sea mayor que la que se genera en la barrera interna de potencial, los electrones tienen la energía suficiente para saltar la unión y entre los huecos del semiconductor p hasta dirigirse a la batería. Se genera así una corriente eléctrica constante.

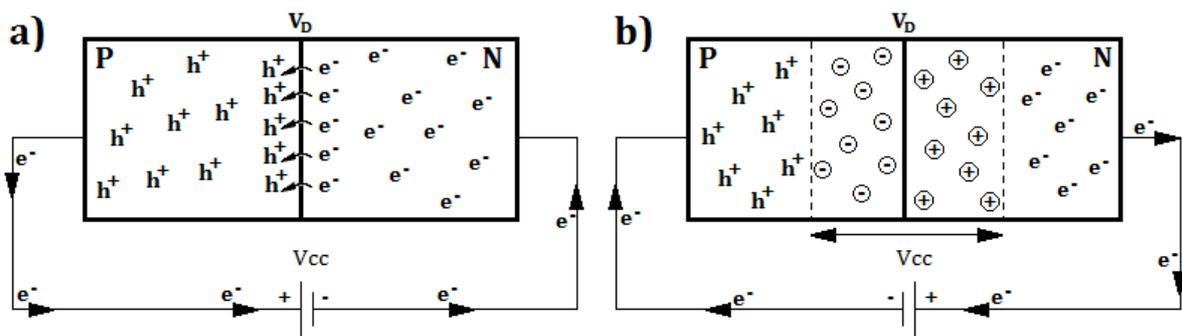


Fig. 3.7. Polarizaciones de un cristal semiconductor unión p-n al conectarse a una batería.

a) Polarización directa y b) polarización inversa.

En la polarización inversa (fig. 3.7. b) el polo positivo de la batería se conecta al semiconductor n , atrayendo a los electrones libres. Los electrones que salen del lado n llegan hasta la batería, los átomos al quedar despojados de electrones quedan cargados positivamente. El polo negativo cede electrones a los átomos de la zona p , los huecos ahora son ocupados por los electrones y los átomos quedan cargados negativamente. El proceso se repite hasta que la barrera interna de potencial adquiere el mismo potencial que la batería. En este caso no hay corriente eléctrica en el semiconductor, pero se establece un campo eléctrico.

Los detectores de barrera superficial consisten en una unión p-n polarizada inversamente, por lo que no conduce corriente a través de ella. Cuando las partículas alfa salen retrodispersadas de la muestra, inciden en el detector creando pares electrón-hueco y se genera un pulso eléctrico. El número de pares e^-h^+ que se crean depende de la energía del ion (partículas alfa) que lo atraviesa. El pulso eléctrico está integrado a un preamplificador sensible a la carga para producir el impulso de voltaje que si podemos observar. La siguiente figura se observa el esquema de un detector de Silicio, utilizado en el acelerador Pelletron del Instituto de Física.

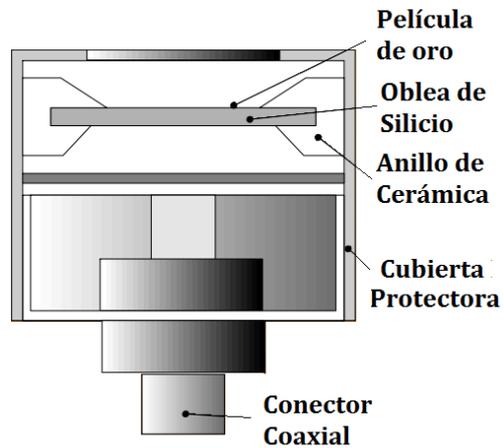


Fig. 3.8. Detector de Barrera superficial de Si, utilizado en el acelerador Pelletron del Instituto de Física, UNAM. [8]

En la figura 3.9 se observa un esquema de la conexión adecuada para obtener el espectro de energías de las partículas que inciden en el detector. El amplificador se caracteriza con el parámetro llamado “ganancia”, (G , $Gain$), y se define como la razón entre las amplitudes del pulso de salida y el de entrada. El sistema multicanal es un sistema de análisis de amplitud de pulsos de voltaje. Se trata de una tarjeta electrónica que analiza la amplitud máxima de cada pulso y lo convierte a dígitos, es decir, convierte señales analógicas a dígitos.

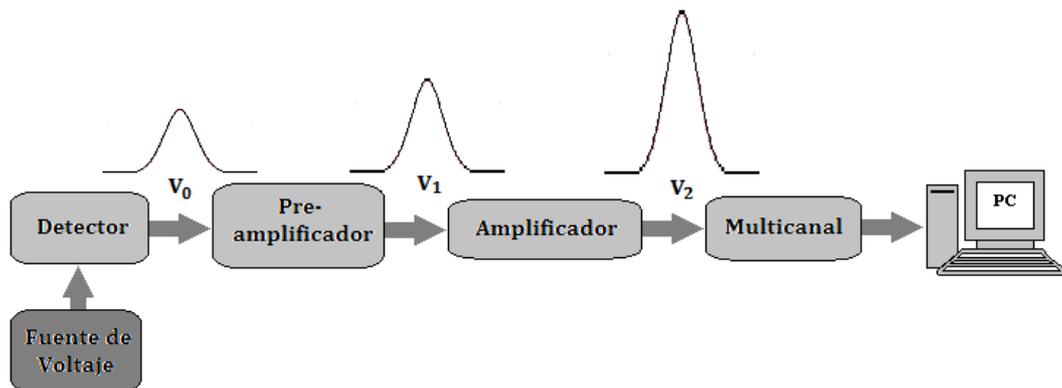


Fig. 3.9. Esquema general de un pulso que sale de detector, pasando por el preamplificador, amplificador, sistema multicanal y finalmente un espectro visible por medio de un programa de computador.

El detector genera una distribución de pulsos con diferentes amplitudes (V_0), correspondientes a las distintas energías con las que las partículas alfa inciden en él. La salida del preamplificador (V_1) es proporcional a V_0 , y la salida del amplificador (V_2) es proporcional a la ganancia G . El canal asociado al pulso V_2 será proporcional a 2^n , n es la tensión y es máxima a 10V,

asociada al canal 1024. Una vez que clasifica los pulsos a canales, realiza un conteo de ellos señalando la “intensidad” o número de partículas con esa energía. Así, como en la figura 3.4 donde se observa un espectro obtenido, el eje horizontal muestra el *canal* y el vertical *cuentas*.

III. 1. 3. Análisis de Espectros RBS

Sólo una parte de las partículas lanzadas al blanco chocarán con los átomos de la superficie para ser dispersadas a energía kE_0 . Los demás iones lograrán entrar en el material, irán perdiendo energía hasta que algunos queden implantados y los demás serán retrodispersados a una profundidad X , con energía E , menor energía de aquellos en superficie ($E < kE_0 < E_0$). Cuando el blanco es monoelemental, es decir, sólo está conformado por una sola especie atómica, se observará un espectro de energías en forma de escalón. La energía correspondiente a la dispersión en superficie es la mayor registrada y es la que indicará el elemento atómico que lo compone (fig. 3.10).

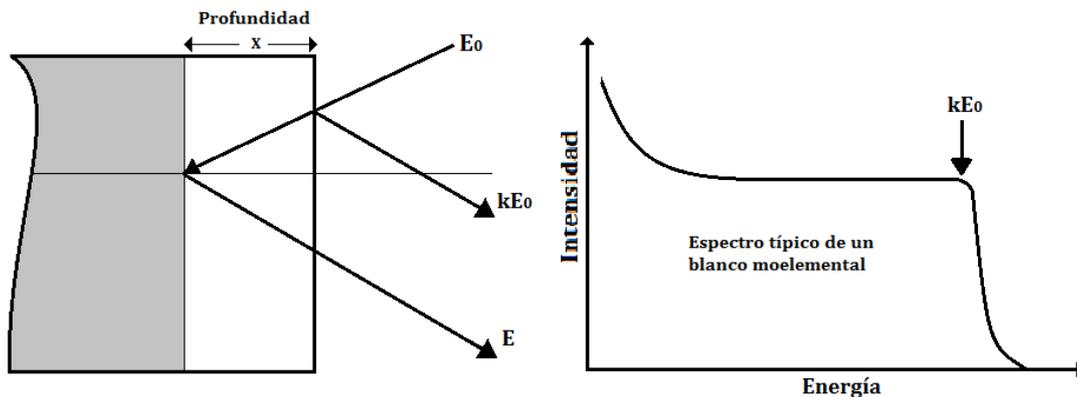


Fig. 3.10. Espectro típico de un blanco monoelemental. La forma de escalón se debe a las partículas que logran entrar a la muestra y son dispersadas a energías menores.

Cuando el blanco está compuesto por diferentes elementos, los escalones correspondientes a los más pesados se localizan a la derecha del espectro, es decir, a mayores energías. La pérdida de energía de los proyectiles cuando chocan con elementos más pesados es menor, mientras que con elementos más ligeros es mayor. Mientras el ion va perdiendo energía dentro del blanco, mayor es la probabilidad de que colisione con los átomos del blanco por lo que el número de cuentas (intensidad) se incrementa a la izquierda del espectro.

III. 2. Fotoluminiscencia (PL) [9-11]

La técnica de fotoluminiscencia es una técnica no destructiva para el estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de ciertos materiales, aquellos que presenten cierta resistencia a la irradiación. Se basa a partir del comportamiento cuántico de la luz, fotones con energía $h\nu$. Cuando un material absorbe radiación, la energía adquirida se puede transformar en energía térmica, calentando el objeto, pero también en energía emitida en forma de radiación. Cuando la emisión de radiación se encuentra en longitudes de onda cercanas al visible se conoce como fotoluminiscencia. Por lo tanto, la fotoluminiscencia es la emisión inducida de radiación, gracias a la excitación de la muestra a partir de una fuente externa de luz. La espectroscopía de fotoluminiscencia se basa en el análisis del espectro emitido por la muestra al ser irradiado por una fuente conocida.

El proceso se puede explicar por medio de la interacción entre un fotón de luz incidente y un defecto o impureza al interior del material. Se produce una colisión entre el fotón y la impureza, el fotón será absorbido si la energía, E_f , coincide con la de alguna de las transiciones electrónicas de la impureza. La impureza en un estado excitado tiende a desexcitarse para regresar al estado inicial de diferentes maneras: calor y emisión de un fotón. Cuando pierde la energía ganada sólo por calentamiento, la impureza cede toda la energía extra E_f a la estructura del material, haciéndola vibrar y por lo tanto calentándola.

Otra forma de desexcitación es cuando la impureza cede una parte de la energía ganada por medio de calor, llegando a un estado más estable de energía E_1 , pero no el inicial de energía E_0 . Desde éste nuevo estado pasará el menor emitiendo un fotón de energía $E_e = E_1 - E_0$, y el fotón emitido será de menor energía que el absorbido $E_e < E_f$. Como la energía del fotón emitido es menor, la longitud de onda de la luz emitida es mayor de la fuente, o la luz absorbida. El espectro de emisión que se obtiene es una representación gráfica de la intensidad de luz emitida en función de la longitud de onda.

Entonces, durante un proceso de absorción la energía de un fotón que incide en el material se transforma en la creación de pares electrón-hueco, mientras que el proceso de emisión es

inverso: un par electrón-hueco del medio es destruido por medio de la emisión de radiación. El proceso de luminiscencia incluye tres pasos principalmente:

- excitación o absorción,
- termalización o relajación
- recombinación.

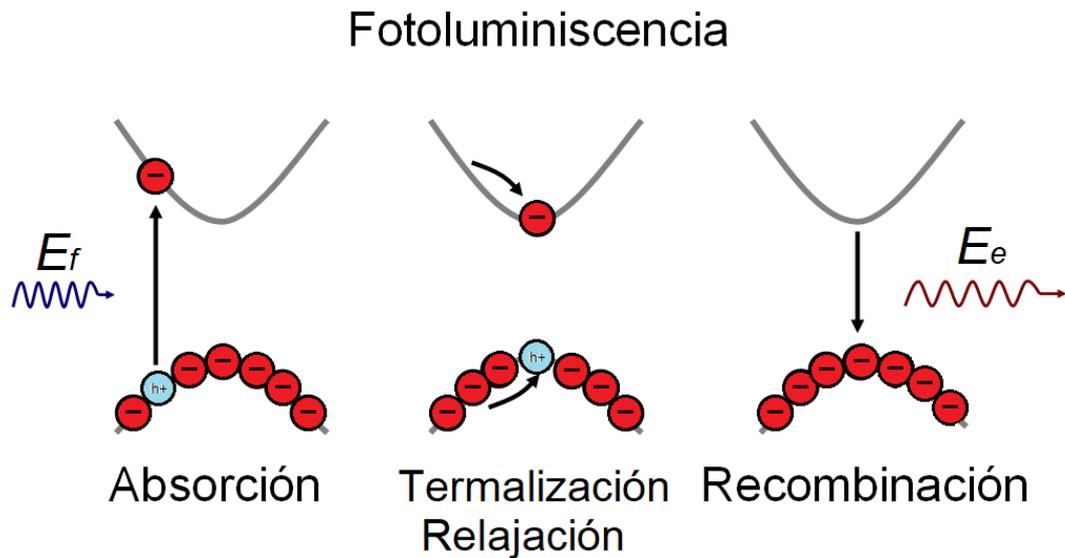


Fig. 3. 11. Proceso de Fotoluminiscencia, en el que interfiere un fotón incidente E_f y un fotón emitido final E_e .

Durante el experimento, se **excita** una distribución de pares e^-h^+ , que no se encuentra en equilibrio en el semiconductor, por medio de una fuente externa de luz conocida (al ser la fuente de radiación electromagnética el proceso se llama fotoluminiscencia). Lo siguiente en ocurrir es que los electrones y huecos se **termalizan** hasta alcanzar un equilibrio térmico, lo ocurre en un tiempo más corto de lo que toma el proceso de recombinación. Por último, los pares e^-h^+ termalizados se **recombinan** en un proceso radiativo, produciendo **emisión espontánea**.

Si el semiconductor tiene un band-gap directo la recombinación tiene una probabilidad alta de ocurrir, siendo así materiales altamente emisores y son usados altamente en dispositivos optoelectrónicos como láseres. En semiconductores con band-gap indirecto, como lo es el Ge o Si, la recombinación radiativa solo se puede alcanzar vía transiciones de fonón asistida. Sin embargo, semiconductor con band-gap indirecto pueden ser emisores eficientes gracias a la miniaturización, gracias a la formación de nanocristales. El confinamiento de pares e^-h^+ mejora la tasa de recombinación radiativa.

Existen, sin embargo, procesos en dónde la recombinación es no-radiativa: efecto Auger, recombinación superficial y emisión de un fonón. En el efecto Auger la energía liberada por un electrón, que se recombina con un hueco, es inmediatamente absorbida por otro electrón (proceso de tres cuerpos, involucrando dos electrones y un hueco donde no hay emisión de fotones). En la recombinación superficial se dice que se forma una superficie, que es una fuerte perturbación de una red. Y en la recombinación a través de defectos; dónde un defecto puede inducir una deformación en la estructura de bandas, produciendo una barrera. Sólo los portadores con suficiente energía para superar esta barrera pueden recombinarse.

En las muestras a analizar es casi imposible que no cuenten con impurezas o defectos ajenos a los de estudio que afecten el proceso de obtener una recombinación radiativa perfecta. Estas impurezas no deseadas introducen nuevos estados energéticos permitidos entre la banda de valencia y la de conducción. Así, podemos encontrar en el espectro picos con deformaciones originados por ellas, cuando sea comparable con el elemento a analizar.

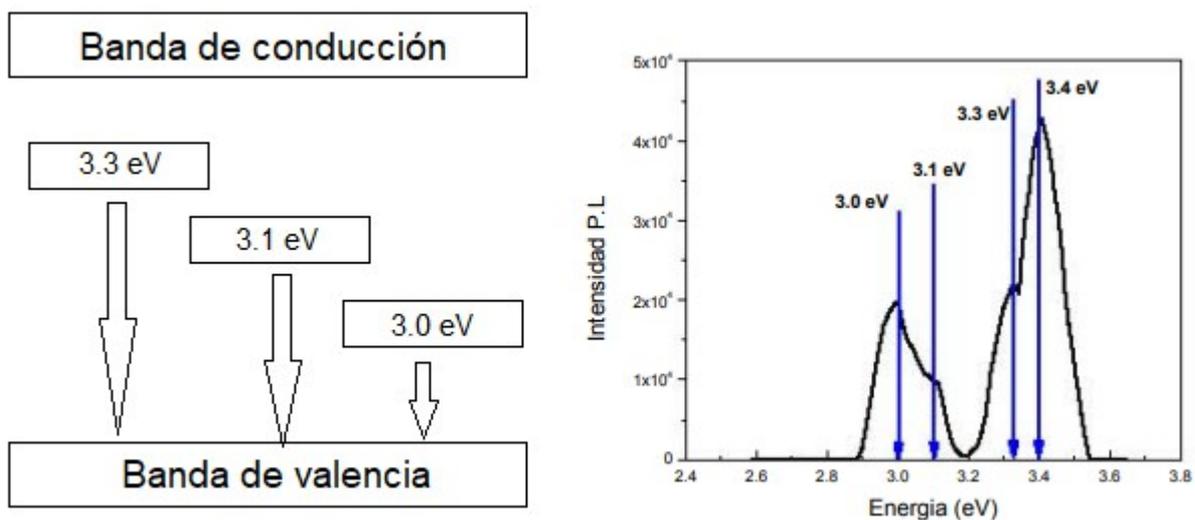


Fig. 3.12. Espectro ejemplo de PL, mostrando deformación en los picos de mayor intensidad, provocados por impurezas no deseadas que generan nuevos niveles de energía permitidos entre la banda de valencia y conducción.

III. 2. 1 Detección de Radiación electromagnética

Un espectrógrafo es el instrumento usado para sondear una propiedad de la luz en función de su porción del espectro electromagnético, típicamente su longitud de onda, frecuencia o energía. La propiedad que se mide es generalmente la intensidad de la luz. El instrumento separa la luz entrante por su longitud de onda o frecuencia y registra el espectro resultante en algún tipo de detector multicanal, o una placa fotográfica. Existen dos formas de separar la luz de onda entrante, ya sea por un prisma o una rejilla de difracción. Los espectrógrafos más recientes usan detectores electrónicos, como cámaras CCDs o CMOs, que son sensibles en el rango del infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés Near InfraRed) pasando por el visible (VIS) y hasta el ultravioleta (UV). La elección exacta del detector depende de las longitudes de onda de la luz que va a ser registrada. Los detectores CCD (por sus siglas en inglés Charge Coupled Device) y CMOS (por sus siglas en inglés Complementary Metal-Oxide Semiconductor) son elementos que convierten una señal luminosa en una señal eléctrica.

En el proceso de caracterización por PL para esta tesis, se utilizó el equipo de la marca Princenton Instruments, que utiliza un fotomultiplicador como detector. En la figura 3.13 se representa un esquema de un fotodetector. La radiación incidente en forma de fotones se dirige hacia el fotocátodo del fotomultiplicador. Los fotoelectrones emitidos por el fotocátodo se multiplican en un orden de un millón de veces en el multiplicador de electrones del tubo fotomultiplicador, dando lugar a un pulso de corriente. La señal se procesa electrónicamente y se cuentan los pulsos, con el objetivo de obtener información acerca de la radiación incidente.

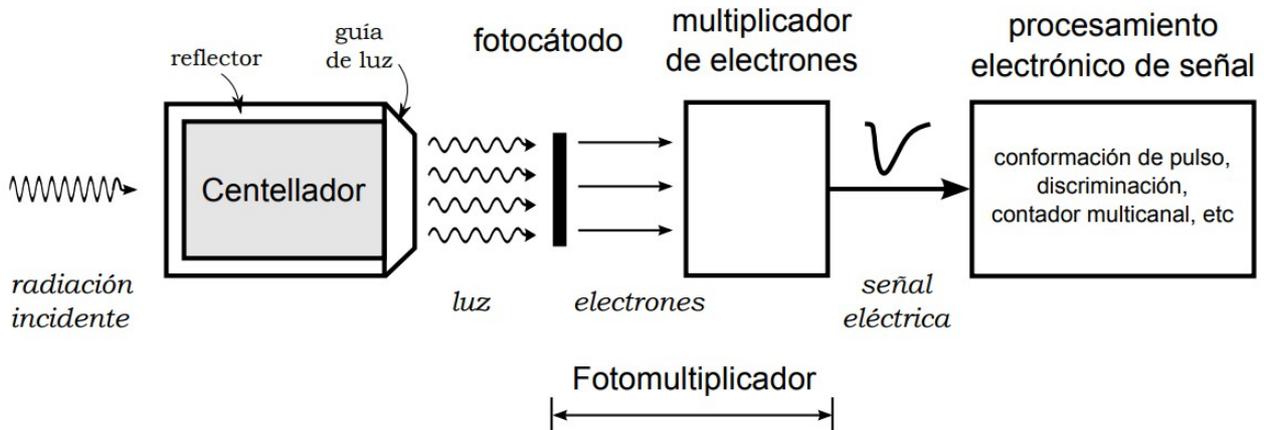


Fig. 3.13. Esquema típico del proceso de detección por medio de un fotodetector.

REFERENCIAS

- [1] Mayer, M. *Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)*. Lectures given at the Workshop on Nuclear Data for Science and Technology: Materials Analysis Trieste. Pp. 55-80. Mayo 2003.
- [2] Tesmer, J.; Nastasi, M. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Materials Research Society. Pp. 231-300. 1995.
- [3] Jackson, John David. *Classical Electrodynamics*. Wiley, Tercera Edición. Nueva York, 1999.
- [4] Leavitt, J.A.; McIntyre, L.C. Jr. y Weller, M.R. *Backscattering Spectrometry*. En Tesmer, J.R.; Nastasi, M. eds: Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis. Materials Research Society. Pp. 37-81. Pittsburgh, 1995.
- [5] Ramírez, Francisco. *Laboratorio de Detectores de Radiación*.
http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/037/32037282.pdf
- [6] Lutz, Gerhard. *Semiconductor Radiation Detectors: Device Physics*. Springer Science and Business Media. Pp. 39-92 . 2001.
- [7] Rickards, J. *El Acelerador Pelletron del IFUNAM y sus posibles aplicaciones a la dosimetría*. Memorias del XII Congreso Nacional Sobre Dosimetría de Estado Sólido. Pp. 119-125. Septiembre 1999.
- [8] http://www.fisica.unam.mx/peletron/DESCARGAS/PDF/La_Retrodispersion_de_Rutherford.pdf

[9] Ivchenko, Eougenious, L. *Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures*. Alpha Science International Ltd. Enero, 2005.

[10] Albella, J.M.; Cintas, A.M.; Miranda, T. y Serratosa, J.M. *Introducción a la Ciencia de Materiales: Técnicas de Preparación y Caracterización*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 1993.

[11] Gauglitz, G.; Vo-Dinh, T. *Handbook of Spectroscopy. Section II Methods 1: Optical Spectroscopy*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

CAPÍTULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación, se presenta el desarrollo experimental que se realizó para conseguir nanocristales de germanio inmersos en matrices de sílice; además de los experimentos posteriores de espectrometría RBS y PL para el estudio de las muestras sintetizadas.

Las muestras consisten en iones de germanio (Ge^{+2}) implantados en matrices de sílice, SiO_2 (vidrio de cuarzo sintético T-4040) con una pureza de más del 90% y tratadas térmicamente

IV.1. Implantación y análisis RBS

La implantación de iones y el estudio RBS se llevaron a cabo en el acelerador Pelletron de 3MV del Instituto de Física de la UNAM. A continuación, se da una reseña de los componentes de este acelerador.

IV.1.1 Acelerador Pelletron

El acelerador Pelletron es un acelerador electrostático Tandem de 3MV modelo 9SDH-2 de la National Electrostatics Corporation (NEC) (fig. 4.1), que puede acelerar gran diversidad de iones. Cuenta con dos fuentes de iones, una para gases y otra para sólidos. Funciona con un proceso de doble aceleración de iones, en un amplio rango de energías. Además, cuenta con diferentes líneas de trabajo: implantación, análisis (RBS, ERDA, PIXE, entre otras), la cámara del micro haz.

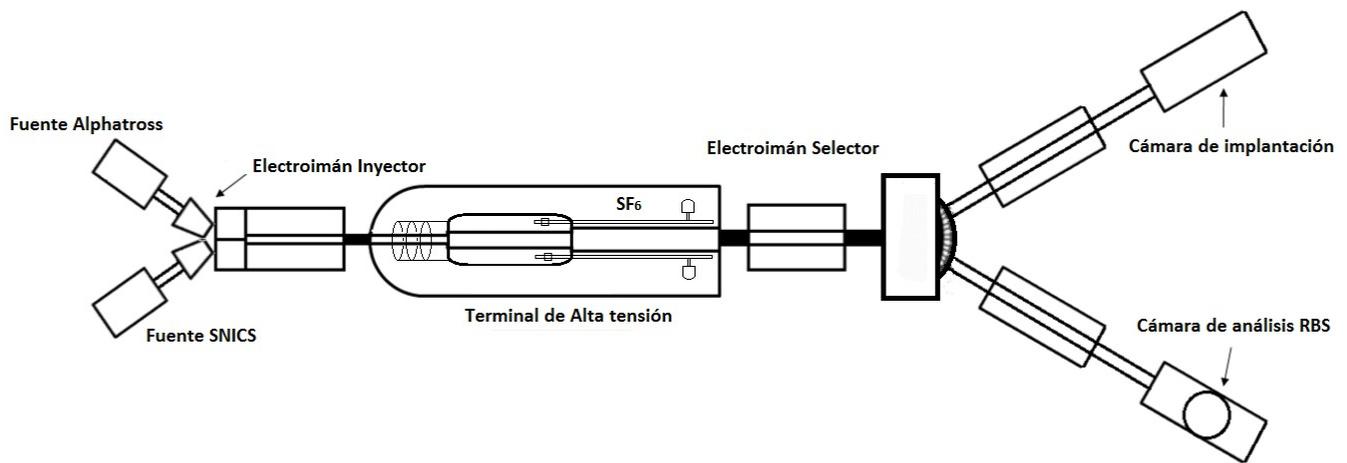


Fig. 4.1. Diagrama Acelerador Pelletron del Instituto de Física, UNAM.

Fuentes de iones

- *Alphasross*: es la fuente de materiales gaseosos. Consta de un cilindro de cuarzo al que se le inyecta el gas a ionizar. El gas dentro del cilindro se ioniza positivamente por una fuente de radiofrecuencia para posteriormente salir hacia un horno de rubidio. En el horno los iones interactúan con el rubidio, captan electrones y obtiene una carga final negativa. Toda la fuente se encuentra a un potencial de -50kV, por lo que los iones negativos son ahora expulsados, pasando por el imán inyector para entrar al acelerador.
- *SNICS*: es la fuente de iones que provienen de materiales sólidos. La expulsión de los iones se lleva a cabo por medio de un proceso de sputtering, donde los sólidos se encuentran en un cátodo que es bombardeado por iones de cesio, saliendo eyectados iones positivos del material. De la misma manera se vuelven iones negativos por captura electrónica al interactuar con los iones de cesio.

Acelerador de Partículas

Los iones, al salir de la fuente, ya llevan una pre-aceleración, después son inyectados a la terminal de alto voltaje donde son acelerados. Dentro del tubo acelerador hay una serie de platos equipotenciales cuyo voltaje positivo es cada vez mayor. A la mitad del tubo acelerador se encuentra una terminal de alto voltaje del orden de 10^6 V (en este caso alcanza como máximo 3×10^6 V). La

terminal de alto voltaje se carga mediante cadenas de eslabones conductores, “pellets” o barras de metal, que se alternan con un aislante (plástico).

La terminal de alto voltaje se encuentra dentro de un tubo lleno con hexafluoruro de azufre (SF_6), el cual es un gas dieléctrico que disminuye considerablemente el riesgo de que ocurran descargas. Cuando los iones llegan a la terminal de alto voltaje cargada positivamente, son despojados de uno o más electrones gracias a una celda con atmósfera nitrogenada, convirtiéndose en iones positivos. Los ahora iones positivos pasan por una segunda aceleración. Posteriormente, el haz es desviado a la línea deseada mediante un electroimán analizador que selecciona las partículas de acuerdo a su masa, estado de carga y energía.

IV.1.2 Implantación

Se irradiaron muestras de SiO_2 con una corriente de iones de Ge^{+2} usando las siguientes condiciones:

- energía de 2 MeV
- ángulo de incidencia normal ($\vartheta=0^\circ$)
- afluencias: $\Phi = [8 \times 10^{16}, 1 \times 10^{17}, 1.2 \times 10^{17}, 1.4 \times 10^{17} \text{ y } 1.6 \times 10^{17}]$ iones/cm².

En el acelerador la cantidad que se mide es el número de partículas que chocan con la muestra, por lo que se debe de realizar una conversión de afluencia a número de cuentas. Esta conversión se realiza por medio de la siguiente ecuación:

$$i_{\text{cuentas}} = \frac{\text{Afluencia} \times \text{Área} \times 2e}{1.8 \times 10^{-8}} \quad (4.1)$$

El área que se toma es una resta entre el área del haz (tomada al hacer incidir el haz sobre un papel previo a la implantación) y el área de la muestra. El $2e$ indica dos veces la carga del electrón (1.6×10^{-19} C), ya que la carga neta del Ge^{+2} es +2. Y el término del denominador se refiere a la carga acumulada.

La energía de implantación fue la misma en todas las muestras; sin embargo, el tiempo que tarda en implantarse una muestra depende de la corriente de implantación que se logre en el acelerador. Las muestras fueron implantadas en diferentes sesiones, para el caso de la mayor afluencia se necesitó de 4 sesiones. La siguiente fotografía muestra la cámara donde se realiza la

implantación. La cámara se encuentra al vacío, junto con la línea que dirige al haz. Contar con un buen vacío es esencial para llevar a cabo cualquier implantación, pues se evitan colisiones entre átomos del aire y los iones acelerados que pudieran modificar las condiciones de la muestra.



Fig. 4.2. Cámara de implantación del acelerador Pelletron del IF, UNAM.

Se realizó una simulación por medio del programa SRIM/TRIM (Stopping and Range of Ions in Matter/Transport of ions in matter) que calcula la interacción de los iones en la materia. Es un programa desarrollado por F. Ziegler y Jochen P. Biersack y está basado en la simulación Monte Carlo. A partir de este programa se puede simular la colisión de gran cantidad de iones en diversos materiales (cuenta con una biblioteca extensa de materiales comúnmente utilizados), con condiciones experimentales modificables. En este caso se simuló la interacción de Ge^{+2} en SiO_2 con las condiciones antes expuestas. Se obtuvo, entre otros parámetros:

- distancia máxima de penetración en el sustrato: $2.5\mu\text{m}$
- mayor cantidad de iones implantados entre $1\text{-}2\mu\text{m}$ con un máximo alrededor de $1.7\mu\text{m}$.

En la figura 4.3 se observan dos de las gráficas que se pueden obtener por medio del programa y a partir de las cuáles se obtuvieron las distancias máximas de implantación.

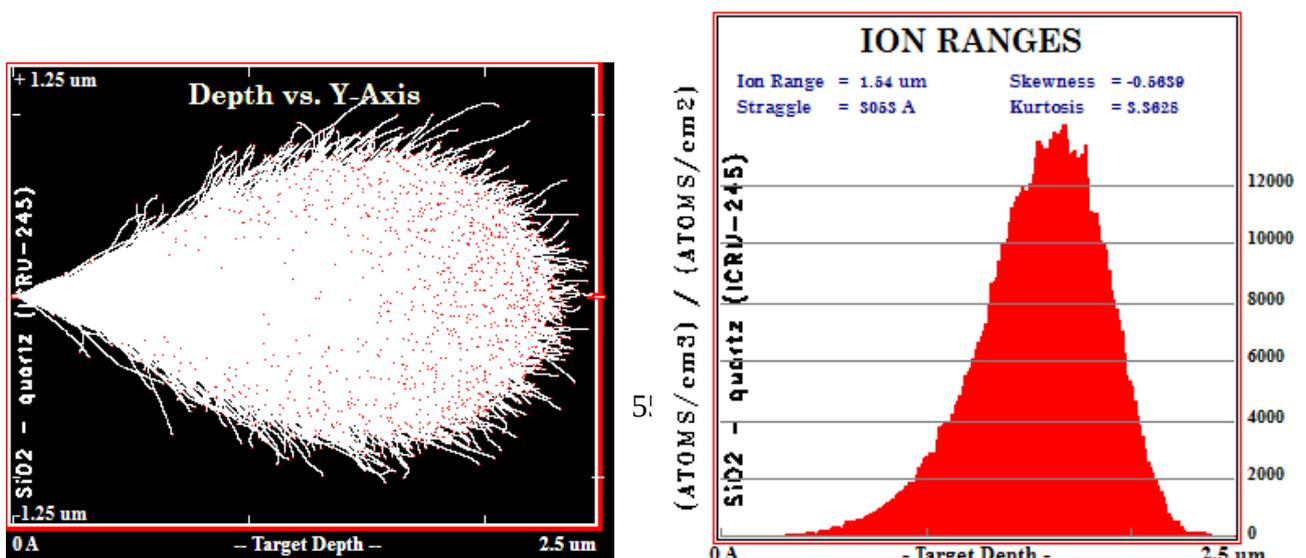


Fig. 4.3. Simulación por medio de SRIM/TRIM, alcance de los iones de Ge^{+2} dentro de la placa de sílice.

IV.1.3 RBS

Se realizó análisis de RBS en las muestras, antes y después de someterlas a un tratamiento térmico, el cual se describe en la siguiente sección. Para el experimento RBS el acelerador genera un haz de iones de partículas alfa (He^{+2}) con una energía de 3.6 MeV que pasa por un colimador, de 1.5mm, para finalmente incidir sobre la muestra. El arreglo del portamuestras-detector se puede realizar en diferentes ángulos, ya que se cuenta con un goniómetro que facilita el proceso. Las partículas alfa, después de ser dispersadas, son detectadas por el detector de barrera superficial que está colocado a un ángulo de 167° .

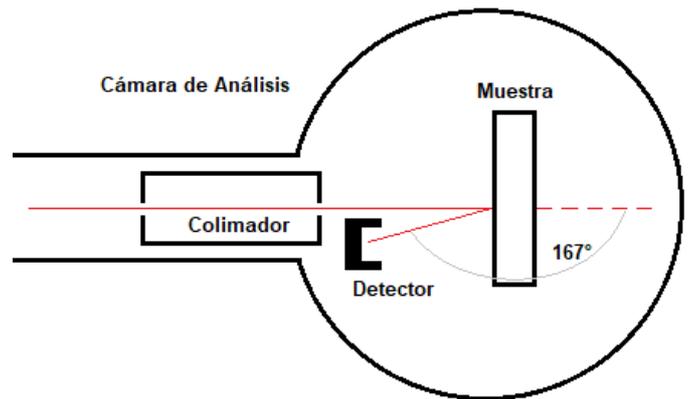


Fig. 4.4. Cámara de análisis del acelerador Pelletron del IF, UNAM.

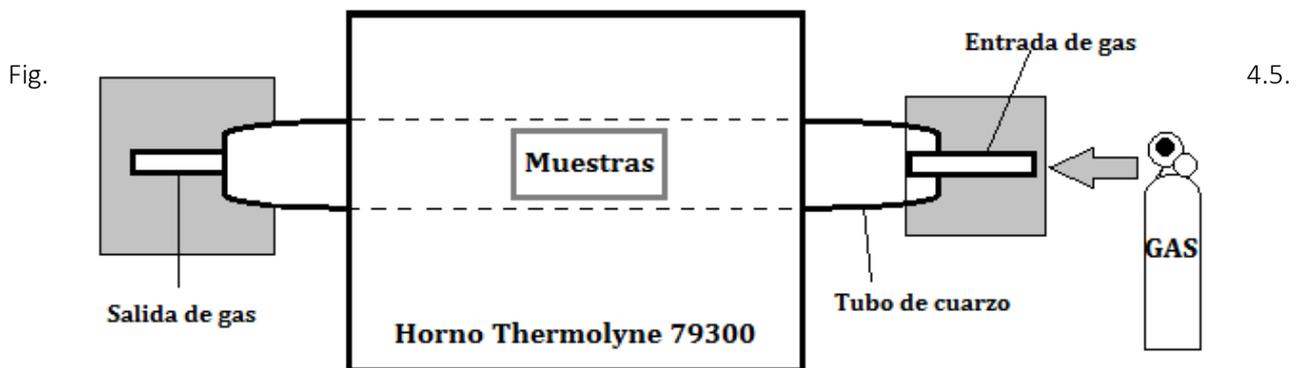
Los espectros son analizados con el programa SIMNRA 6.06. ^[1] El código SIMNRA permite calcular los espectros de muchas combinaciones de ion-blanco, incluyendo iones incidentes pesados y cualquier geometría, incluida la de transmisión. SIMNRA usa los valores de poder de frenado electrónico de Ziegler-Biersack para iones ligeros y pesados, además del potencial ZBL para calcular el poder de frenado nuclear. La calibración de energía se realizó con una muestra de sílice sin implantar.

IV.2. Síntesis de Nanopartículas

Una vez que los átomos de germanio fueron implantados se requiere la formación de nanopartículas de germanio. En la cámara de implantación no se cuenta con un sistema de enfriamiento de la muestra, por lo que se calienta y se puede generar la nucleación de algunos de los átomos y defectos. Sin embargo, las muestras se deben de someter a un tratamiento térmico para pasivar todos los defectos y fomentar nucleación y formación de las nanopartículas.

IV.2.1. Tratamiento térmico

El tratamiento se realizó en un horno tipo Thermolyne 79300, que se encuentra en el Instituto de Física, UNAM. El horno consta de un tubo de cuarzo que se deposita dentro del horno y es donde se colocan las muestras. Se hace pasar un flujo de gas dentro del tubo; pueden ser diferentes tipos de gases dependiendo del tipo de atmósfera que se requiera. Los gases dentro del tubo se encuentran a presión atmosférica y no es posible reducirla. La temperatura máxima que se alcanza en este horno es de 1100°C y en la siguiente figura se muestra el dispositivo del horno.



Dispositivo del horno THERMOLYNE 79300 utilizado en los tratamientos térmicos de las muestras.

Las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico en atmósfera reductora, es decir, una mezcla de gas helio y argón a partes iguales (50% He, 50% Ar). El tiempo de tratamiento fue de una hora y las temperaturas variaron de 600°C-1000°C. A partir de las diferentes afluencias y temperaturas de implantación se dividieron las muestras en tres lotes:

Tabla 4.1. Separación en lotes de las muestras sintetizadas.

Lote	$\Phi(\text{iones}/\text{cm}^2)/T$ ($^{\circ}\text{C}$)							
1	8E16/ STT	8E16/600	8E16/700	8E16/800	8E16/900	8E16/1000		
2	8E16/900	1E17/900	1.2E17/900	1.6E17/900	8E16/ STT	1E17/ STT	1.2E17/STT	1.4E17/STT
3	1.4E17/STT	1.4E17/600	1.4E17/700	1.4E17/800	1.4E17/900	1.4E17/1000		

IV.3. Fotoluminiscencia (PL)

Se caracterizaron los tres lotes por medio de la técnica de espectrometría de fotoluminiscencia (PL). Estos estudios se realizaron en el Instituto de Investigación de Materiales, UNAM. Para esta técnica se cuenta con un láser, de energía conocida y funcionando como fuente excitadora, incidiendo sobre la cara de implantación de las placas de sílice. Ya que el área de trabajo es pequeña, a la salida del láser se coloca un sistema de espejos con el fin de alinear el haz para que pueda incidir en la muestra.

El arreglo se tiene para que el haz se encuentre siempre en el mismo plano óptico, desde la salida del láser, sobre la muestra y por último la entrada al espectrógrafo. Después de que la luz láser incide en las muestras, éstas emitirán luz y, por medio de unas lentes que sirven de sistema de enfoque, entrarán en el espectrógrafo para ser analizadas (figura 4.6). Después de pasar por el detector la información entrará a un sistema de computadora en el cuál se observará por medio del software SpectraSense.

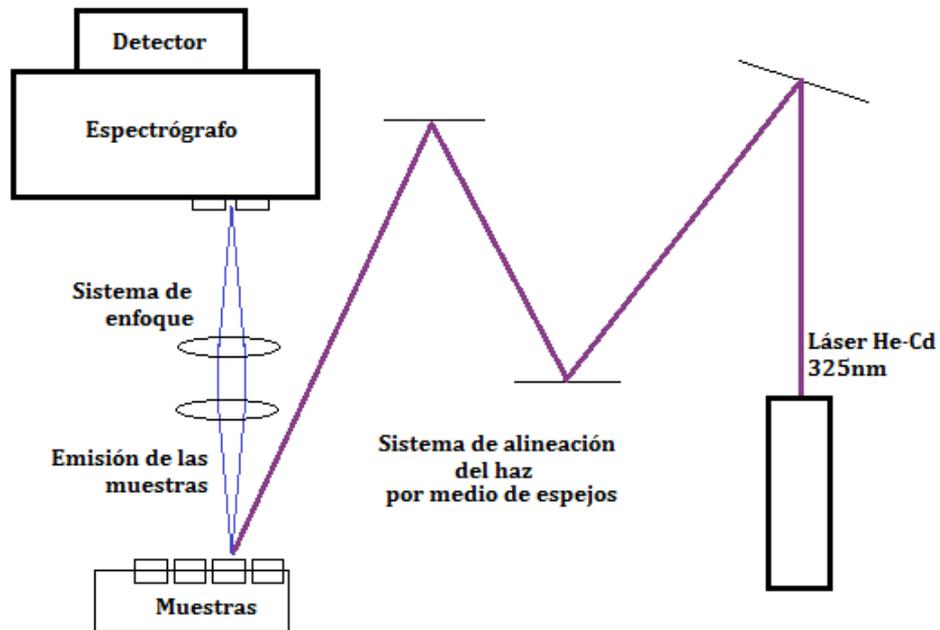


Fig 4.6. Dispositivo para medir la emisión PL de los tres lotes de muestras.



Fig. 4.7. Láser de He-Cd utilizado para la caracterización por fotoluminiscencia.

Las muestras fueron excitadas con un láser de helio-cadmio (He-Cd) para observar emisión en el visible, con una las siguientes características:

- $\lambda=325\text{nm}$ ($E=3.82\text{eV}$)
- Potencia= 19.2mW

Mientras que para excitar en infrarrojo (IR) se utilizó un láser de argón (Ar) con características:

- $\lambda=514\text{nm}$ ($E=2.41\text{eV}$)
- Potencia= 200mW

El experimento PL se realizó a temperatura ambiente, con potencia fija y se obtuvieron espectros entre 350-1000nm. Cabe mencionar que se debe de realizar una calibración final al espectro, la cual se relaciona con el detector.

REFERENCIAS

[1] Mayer, M. *SIMNRA User's Guide Version 6.06*. Max Planck-Institute für Plasmaphysik, Garching, 2008.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación, se presentan los resultados obtenidos, la obtención de nanopartículas de germanio, así como el estudio de fotoluminiscencia. Como se presentó en la tabla 4.1 (capítulo anterior), el manejo de las muestras se divide en tres lotes con características similares. El primero y tercer lote son muestras con la misma fluencia ($8E16$ y $1E17$ Ge/cm², respectivamente) a diferentes temperaturas de recocido (600°-1000°C). En el segundo lote hay dos muestras por fluencia: sin y con tratamiento térmico a 900°C.

Las muestras después de ser irradiadas (implantación iónica de germanio) no presentan ninguna coloración; por lo que es importante poder diferenciar cuál fue la “cara” de la placa de sílice sobre la que se irradió. Después del tratamiento térmico las muestras presentan coloración en color gris oscuro.

V.1. Análisis RBS

Se utiliza una placa de dióxido de silicio (el mismo tipo de la matriz en las que se sintetizó el germanio) para realizar una calibración de la energía. Ésta es una placa altamente homogénea y transparente, por lo que no se espera encontrar ningún otro componente en el espectro RBS, además de silicio y oxígeno. La imagen 5.1 muestra uno de los espectros analizados y, en efecto, los únicos elementos presentes corresponden a los dos componentes de la sílice (silicio y oxígeno), además de la parte del germanio.

En la imagen se observa, a la izquierda del oxígeno, un pico de intensidad considerable. Este pico es atribuible al oxígeno que presenta una sección de tipo No-Rutherford (NR). Al trabajar con energías relativamente altas (partículas alfa a 3.6 MeV en este caso), la sección de Rutherford se desvía gracias a la fuerza de origen nuclear. Cuando las muestras son analizadas es necesario realizar correcciones y en el programa SIMNRA[®] es posible realizar correcciones a secciones NR. La siguiente es una fórmula útil dada por Bozoian^[1], representa la energía por encima de la cual se esperan las desviaciones en la sección de Rutherford:

$$E^{NR}[\text{MeV}] = \frac{M_1 + M_2}{M_2} \frac{Z_2}{10} \quad \text{para } Z_1 = 1 \quad (5.1)$$

$$E^{NR}[\text{MeV}] = \frac{M_1 + M_2}{M_2} \frac{Z_1 Z_2}{8} \quad \text{para } Z_1 > 1 \quad (5.2)$$

E^{NR} es la energía en el sistema del laboratorio sobre la cual la desviación de la sección de Rutherford es mayor al 4%.^[2] Además de atribuirse a la sección No Rutherford, se atribuye a la dispersión múltiple. Las partículas alfa al interactuar con el material sufren de más colisiones, no sólo con un solo átomo de la muestra, por lo que al salir y ser detectadas tienen energías muy pequeñas, pero la intensidad en el espectro es elevada, pues este tipo de eventos sucede con una probabilidad alta.

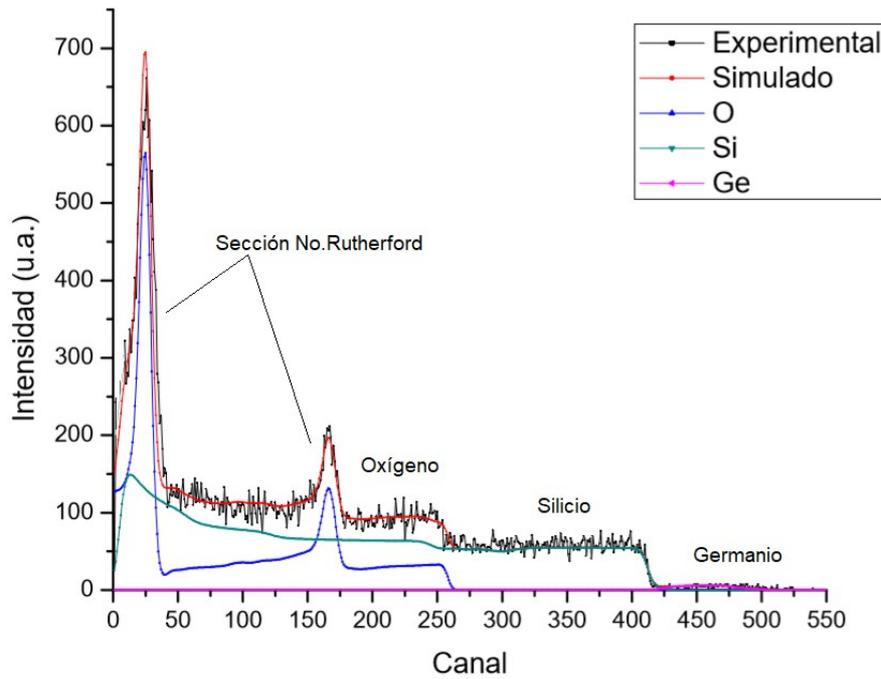


Fig. 5.1. Espectro RBS obtenido de una de las muestras analizadas, se señala los picos generados por la sección No-Rutherford del oxígeno.

Una vez hecha la calibración a la energía se pueden simular los espectros obtenidos para algunas de las muestras. Esperando un comportamiento similar en los lotes se realizó el estudio a las muestras del lote 1 (8×10^{16} Ge/cm², a diferentes temperaturas de recocido), además de aquella con fluencia de [1×10^{17} y 1.4×10^{17}] Ge/cm². Todas las muestras fueron irradiadas a la misma energía y ángulo de implantación, además de que el tratamiento térmico se realizó para todas en atmósfera reductora por una hora. El factor por analizar en los espectros, por un lado, es la fluencia para aquellas muestras que no tuvieron un proceso de recocido y por otro lado la temperatura de recocido a una misma fluencia.

Todas las muestras presentaron la sección No-Rutherford antes mencionada. La siguiente figura muestra los espectros obtenidos para las tres muestras a diferentes fluencias sin recocido. A pesar de las considerables fluencias a las que fueron sometidas las matrices de sílice, hay poca cantidad de germanio implantada, por lo que se realizó un acercamiento para la parte del germanio simulada. En este caso no se observa una señal de Ge como un pico, lo cual se debe a la distribución dentro del sustrato no uniforme. La no-uniformidad de la implantación de iones dentro del sustrato es consecuencia de que la fluencia que se requería no se alcanzó en una sola sesión, se necesitó de al menos tres sesiones de implantación y así la distribución dentro del sustrato no es homogénea respecto a la profundidad.

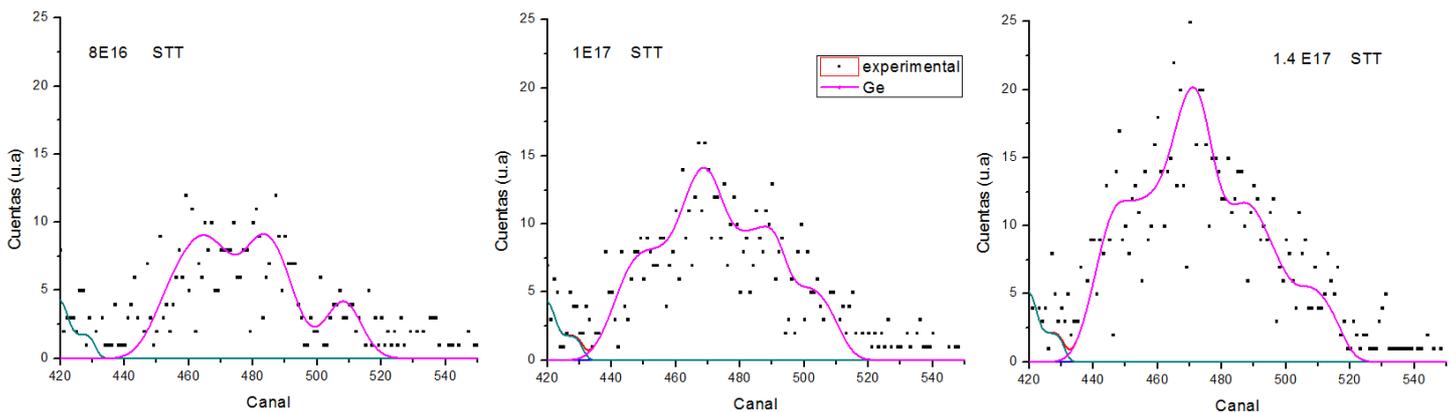
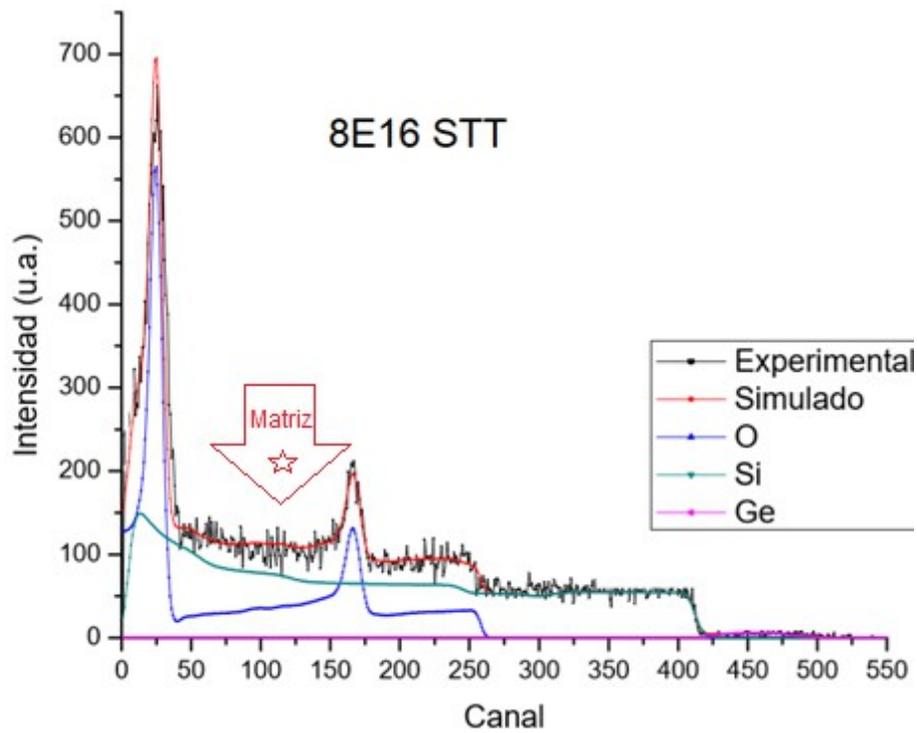


Fig. 5.2. Espectros RBS experimentales de las muestras a diferentes afluencias que no presentan ningún tratamiento térmico, los espectros son un acercamiento al germanio.

En la imagen superior de la figura 5.2 hay una flecha que dice matriz, durante la simulación con el programa SIMNRA, se realizaron ajustes para el correcto acoplamiento de la curva simulada con los datos experimentales obtenidos. En este punto se reveló que en la matriz hay una menor concentración de silicio. Partiendo del hecho que la matriz “ideal” debería estar conformada por una parte de silicio y dos partes de oxígeno (es decir, $Si \sim 33\%$ y $O \sim 66\%$), durante la simulación se encontró una concentración de alrededor de 60% oxígeno y 40% silicio. Esto podría indicar que entre los defectos generados durante la implantación podemos hallar vacancias de oxígeno.

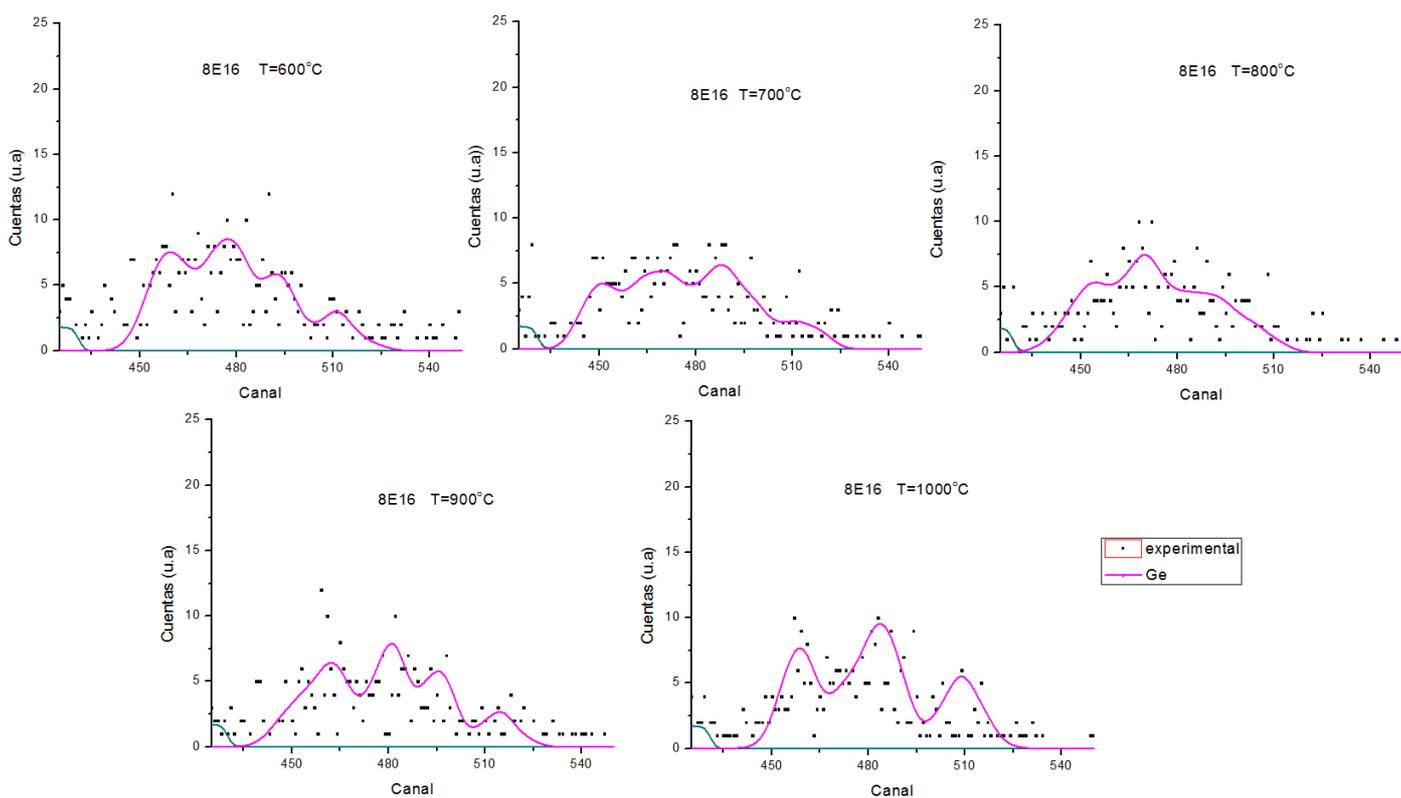


Fig. 5.3. Espectros RBS experimentales de las muestras a fluencia de 8×10^{16} Ge/cm² a diferentes temperaturas de recocido (lote 1), mostrando el rango de energías a las que está la implantación de germanio.

En la figura 5.3 los espectros corresponden a las muestras del lote 1; es decir, fluencia de 8×10^{16} Ge/cm², a diferentes temperaturas. La señal del germanio para este lote presenta un comportamiento aún más difuso (no-homogéneo) que en aquellas sin tratamiento térmico. A partir del espectro se realiza la simulación con el programa SIMNRA para posteriormente obtener las concentraciones de germanio y la profundidad en la matriz de sílice. A partir de las imágenes de las figuras 5.2 y 5.3 se observa que hay mayor cantidad de iones de germanio implantados a mayor fluencia.

Para la misma fluencia y diferente temperatura la concentración es similar en todas las muestras, comparadas con aquella que no fue sometida a tratamiento térmico. A pesar de tener concentraciones parecidas en todas las imágenes del lote 1, el perfil de profundidad sí cambia. El cambio en el perfil sugiere una disposición diferente de los átomos de germanio en la sílice.

Recordemos que el proceso de recocido promueve la nucleación, por lo que, a pesar de tener la misma cantidad de germanio, la nucleación genera la formación de clusters dentro de la matriz.

En la siguiente figura (5.4) se exhiben y comparan los dos grupos de muestras: a) el lote 1 y b) aquellas muestras implantadas a diferentes afluencias sin tratamiento térmico. De 5.4.b) se observa que, a mayor afluencia, mayor intensidad de señal RBS. Todas las señales se encuentran en el mismo rango de energía (canal), pues ésta está determinada por la naturaleza del elemento con el que la partícula alfa está colisionando; es decir, el germanio. La intensidad del “pico” medido está directamente relacionado con la concentración relativa del elemento en las muestras, por lo que a mayor afluencia tendremos mayor cantidad de cuentas en el espectro.

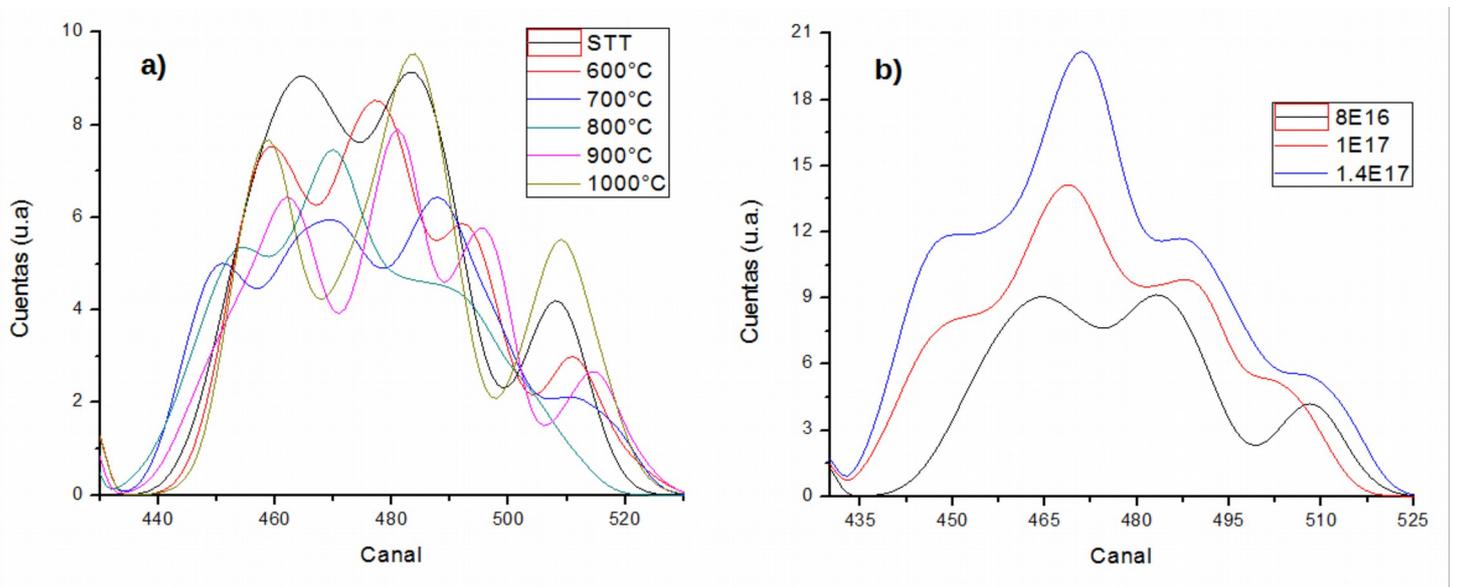


Fig. 5.4. Comparativa de las señales RBS para las muestras: a) afluencia de $8 \times 10^{16} \text{ Ge/cm}^2$ a diferentes temperaturas de tratamiento térmico y b) diferentes afluencias STT.

Sin embargo, para la figura 5.4. a) es difícil realizar una comparación visual en las muestras, pues no se observa una dependencia lineal de la intensidad (número de cuentas) respecto a la temperatura de recocido. La afluencia es la misma por lo que en todas ellas se observa una intensidad de número de cuentas similar y de nuevo el rango de canales de energía es el mismo. La señal que muestra la menor intensidad es aquella con tratamiento térmico a 700°C y la máxima es aquella sin tratamiento térmico.

Un estudio importante se realiza a partir de los resultados RBS, el perfil de concentraciones en la muestra; es decir, la concentración porcentual de germanio respecto a la profundidad en la matriz de sílice. A continuación, se muestran los perfiles obtenidos. La cantidad de germanio se refleja en porcentaje del total de los componentes de las muestras: germanio, oxígeno y silicio.

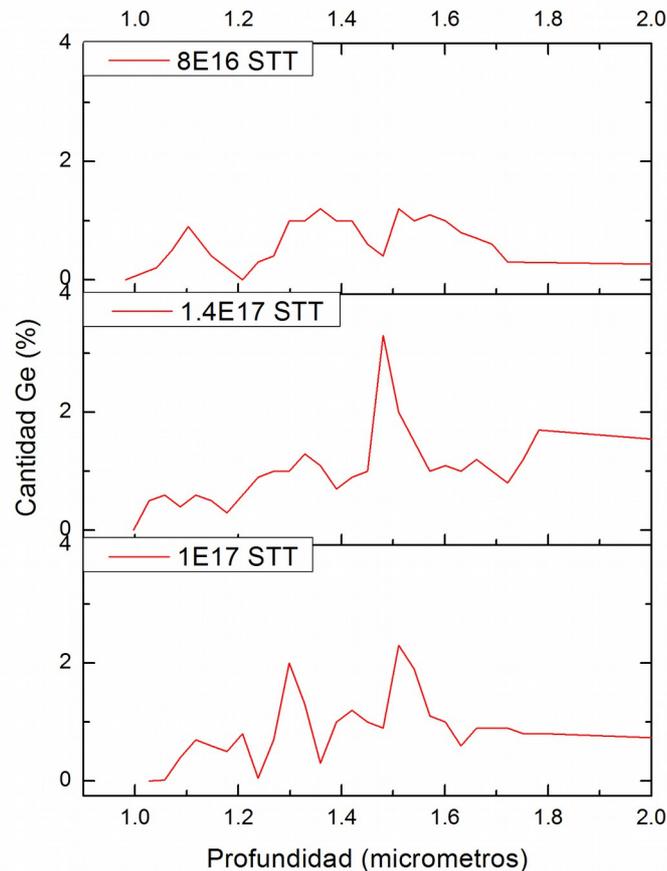


Fig. 5.5 Cantidad de germanio a partir de la simulación, para las muestras implantadas a diferentes fluencias y sin tratamiento térmico.

Para las muestras que no fueron recocidas, la profundidad a la que comienza a quedar implantado el germanio es a $1\mu\text{m}$. No se observa ningún perfil característico en las gráficas. Para la menor fluencia la cantidad de germanio apenas supera al 1%, con 2% y 3% a mayores fluencias. En la muestra a mayor fluencia hay una mayor concentración de germanio a $1.5\mu\text{m}$ y para las otras dos muestras el mayor porcentaje está en el rango entre $[1.3-1.5]\mu\text{m}$. La cantidad de germanio analizada concuerda con lo mencionado de la figura 5.4.b).

En la figura 5.6 se observa la comparación en los perfiles para el caso de diferentes temperaturas. De igual forma el germanio se presenta a partir de $1\mu\text{m}$. Las tres muestras calentadas a las mayores temperaturas muestran la mayor concentración de germanio. Para el caso que no hay tratamiento térmico, 600° y 700° el germanio no supera el 2%; mientras que para 800° - 1000° es hasta de un 4%. De nuevo el rango de profundidad a la que se observa mayor concentración de iones de germanio es alrededor de $[1.3\text{-}1.6]\mu\text{m}$. Para algunas de las muestras se observa un pico definido a la mayor cantidad de germanio: $1.4\mu\text{m}$ para la de 600° y 900° , $1.5\mu\text{m}$ para la de 800° y $1.65\mu\text{m}$ para la de 1000° . La muestra calentada a 700°C es la que presenta menor concentración, presenta una distribución más homogénea de las partículas de germanio dentro de la matriz de sílice y su perfil es parecido a la que no fue sometida al tratamiento.

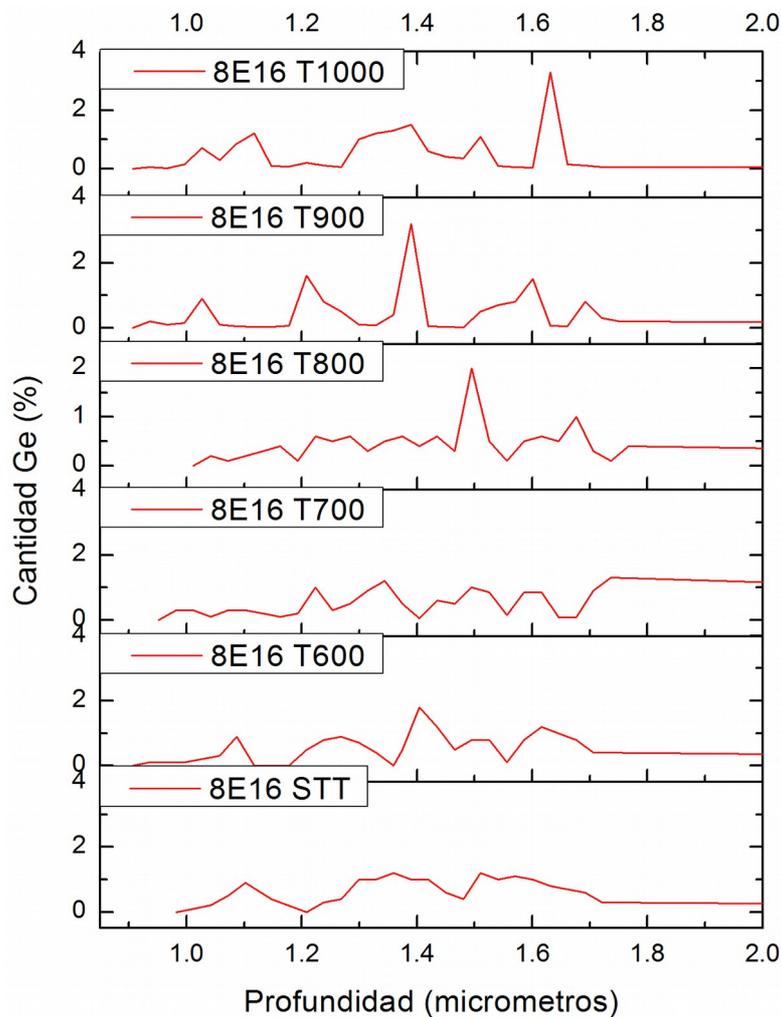


Fig. 5.6. Cantidad de germanio a partir de la simulación, para las muestras con tratamiento térmico y misma fluencia.

En el trabajo de Masuda (2002)^[3] se obtiene un perfil de concentraciones uniforme. Esto se logra por el proceso de implantación iónica a multienergías; es decir, una serie de implantaciones a

diferentes afluencias y diferentes energías. Observamos que a una sola energía y afluencia por muestra el perfil de concentraciones es irregular, por lo que se podría probar el otro proceso de implantación para obtener la homogeneidad.

Como se mencionó en el capítulo anterior, se realizó una simulación por medio del programa SRIM/TRIM. A partir de la simulación y con las condiciones utilizadas experimentalmente se obtuvo un perfil de la profundidad a la que quedan implantados los iones. La distancia de profundidad a la que hay mayor cantidad de iones es a $1.54\mu\text{m}$ (a partir de la simulación) que concuerda con lo observado en el estudio anterior. Sin embargo, en los perfiles obtenidos no se observa un comportamiento de tipo gaussiano, aún en la muestra sin tratamiento térmico. Ya se menciona que se debe a la implantación no homogénea, tanto en las sesiones que se llevaron para llegar a la afluencia deseada, así como en la corriente de iones que no se puede controlar para que todo el tiempo se mantenga en el mismo valor. Además, durante la implantación la temperatura de la muestra aumenta, lo que provoca la difusión del germanio a través del sustrato. Este tipo de evento no es tomado en cuenta en la simulación con el programa SRIM, por eso se observa un pico más gaussiano.

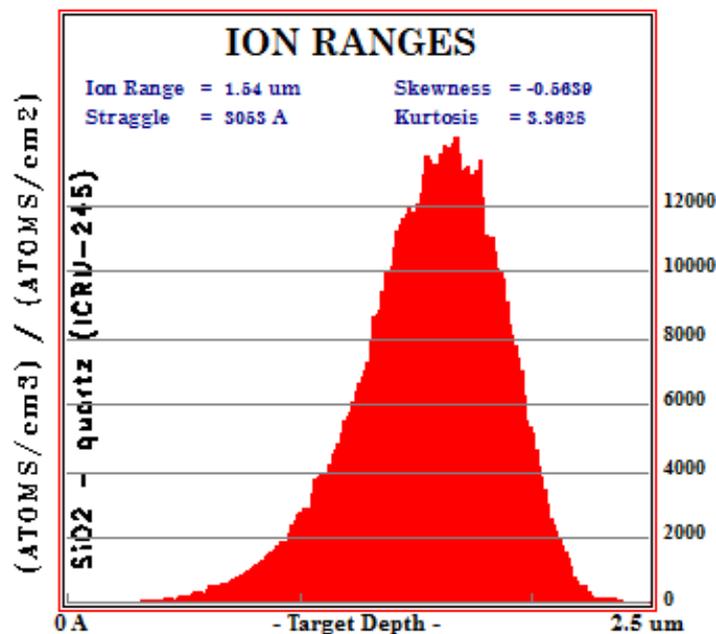


Fig. 5.7. Simulación con el programa SRIM/TRIM con las mismas condiciones experimentales, se observa el alcance máximo de los iones de Ge^{+2} en la matriz de sílice.

V.2. Análisis de los estudios de Fotoluminiscencia

Como ya se mencionó en repetidas ocasiones, el recocido de las muestras genera una pasivación de los defectos de los nanocristales de germanio durante la implantación de iones. En consecuencia, se espera la activación de dichos nanocristales generando un aumento en la señal fotoluminiscente para aquellas muestras que fueron sometidas al tratamiento térmico. La muestra implantada pero que no fue sometida a tratamiento tiene muchas fuentes que generan señales en el espectro, como las vacancias, los defectos, los mismos iones implantados, por lo que se debe de generar una señal difusa. El siguiente grupo de imágenes (fig. 5.8-5.11) muestran los espectros de los tres lotes.

De acuerdo con estudios anteriores se espera obtener un pico a mayor intensidad de señal alrededor de los 3.2eV (387nm) según lo reportado por Mestanza (2007) y Lopes (2003)^[4-6]. Para los tres lotes se puede observar la máxima emisión entre [398-400] nm (3.11-3.09 eV). Para las muestras estudiadas, la emisión se encuentra en el ultravioleta cercano, además de que la temperatura óptima de tratamiento térmico para las muestras es de 600°C, pues fueron las muestras que mostraron mayor intensidad en la señal, para las muestras del primer y tercer lote (figura 5.8 y 5.9).

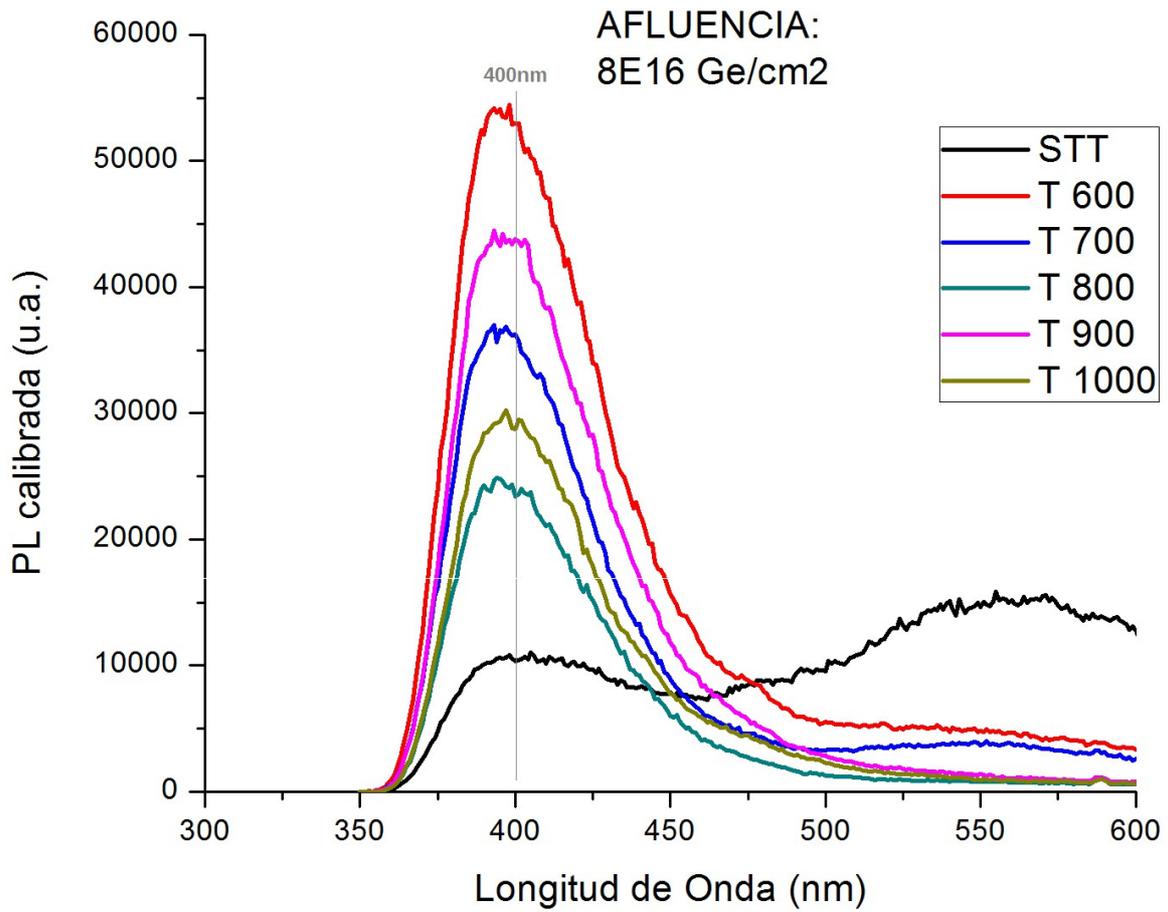


Fig. 5.8. Señal fotoluminiscente (PL) para las muestras del lote 1, fluencia de $8E16 \text{ Ge/cm}^2$ y diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Sin embargo, podemos notar cambios significativos en los dos lotes que están implantados a diferentes fluencias, pues la intensidad cambia respecto a la temperatura de tratamiento térmico. En el lote 1 los perfiles de intensidad presentan una semejanza para todas las temperaturas.

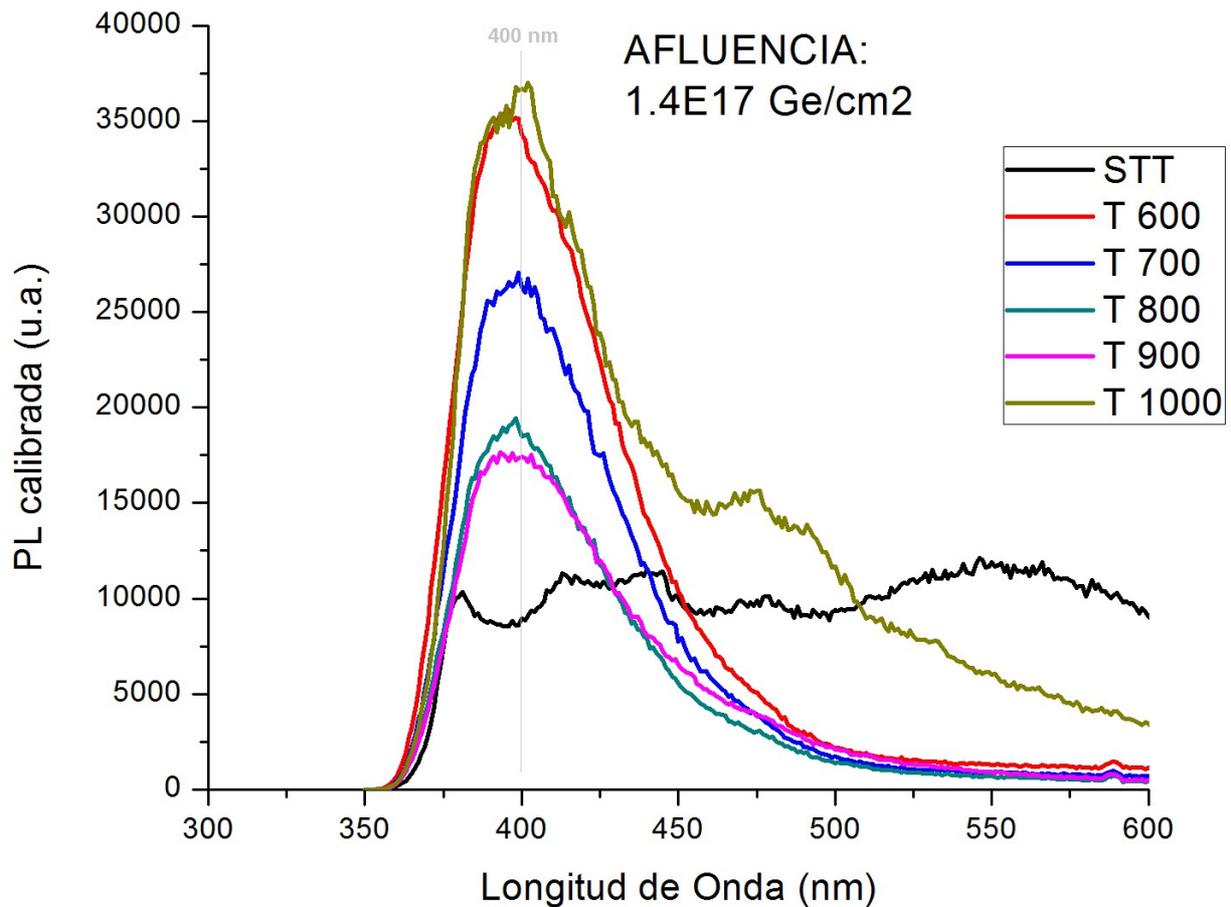


Fig. 5.9. Señal fotoluminiscente (PL) para las muestras del lote 3, fluencia de $1.4 \times 10^{17} \text{ Ge/cm}^2$ y diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

A pesar de tener mayor cantidad de germanio a mayor fluencia, la intensidad de la señal fotoluminiscente es menor a mayor fluencia. No se observa una dependencia de la temperatura de recocido con algún corrimiento en la energía de emisión, pero sí como función de la intensidad de emisión. La figura que se presenta a continuación muestra el claro aumento en la señal PL después de realizar el tratamiento térmico. Lo que sugiere formación de NC's de germanio además de que los defectos se pasivaron. La señal en negro de las muestras sin tratamiento es difusa debido a que la gran cantidad de defectos, vacancias propias de la matriz y las generadas después de la irradiación iónica que contribuyen a la señal en el espectro.

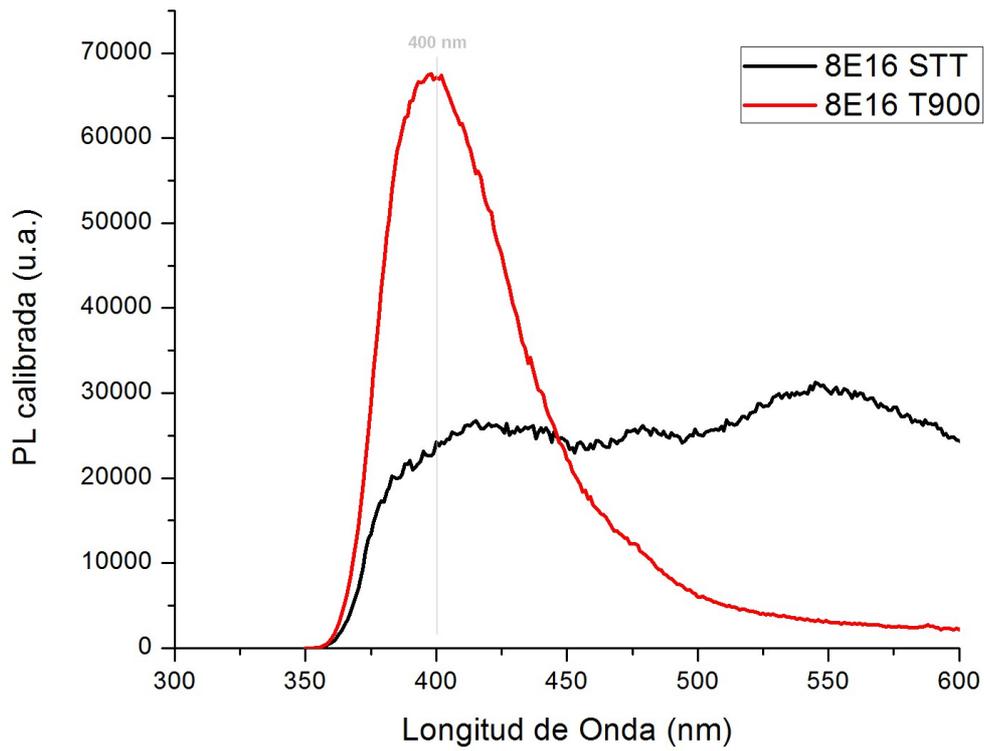


Fig. 5.10. Señal fotoluminiscente (PL) para las muestras pertenecientes al lote 2, fluencia de $8E16 \text{ Ge/cm}^2$ con y sin tratamiento térmico.

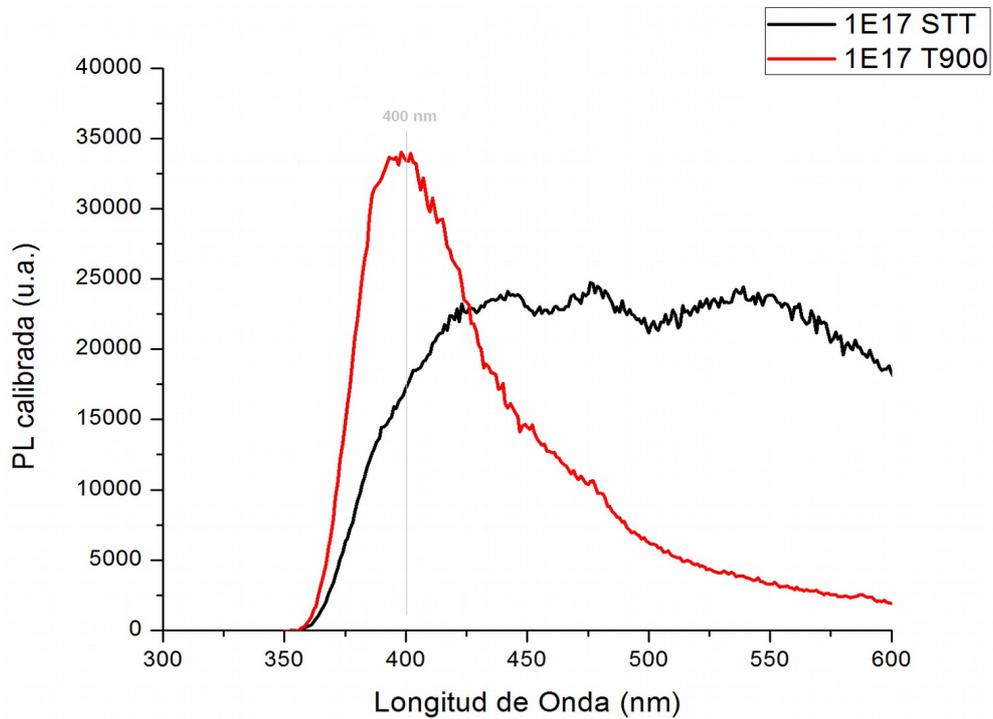


Fig. 5.11. Señal fotoluminiscente (PL) para las muestras pertenecientes al lote 2, fluencia de $1.0E17 \text{ Ge/cm}^2$ con y sin tratamiento térmico.

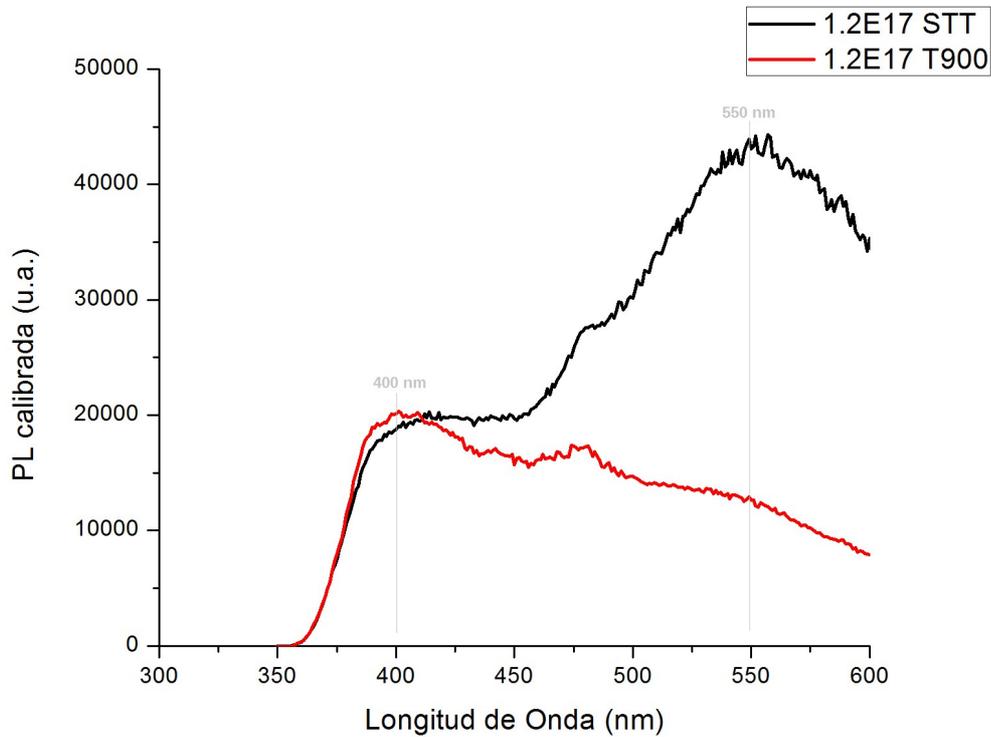
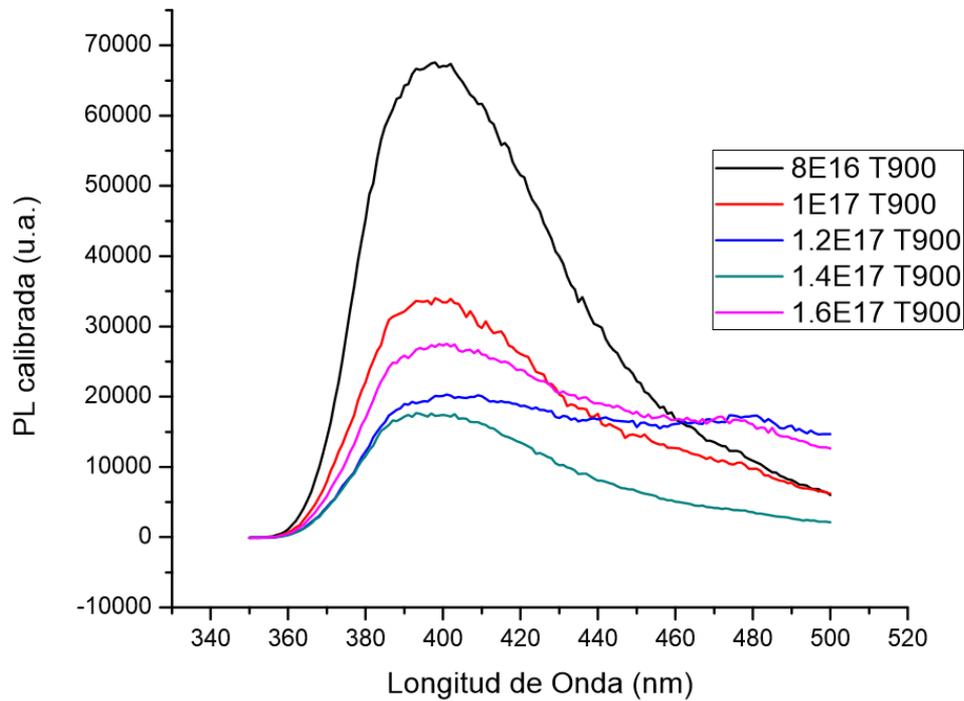


Fig. 5.12. Señal fotoluminiscente (PL) para las muestras pertenecientes al lote 2, fluencia de $1.2E17 \text{ Ge/cm}^2$ con y sin tratamiento térmico.

De las tres figuras anteriores, el espectro de las muestras que no fueron sometidas al tratamiento de recocido presenta un pico de emisión alrededor de los 550nm. En el trabajo de Giri (2007) ^[7] tanto muestras sintetizadas por el método de implantación iónica como el de sputtering muestran picos alrededor de 533nm. Estos picos no están relacionados con el tamaño de nanocristales de germanio o las condiciones de preparación de las muestras. En el rango alrededor de los 540nm es generalmente atribuido a los defectos en la matriz o la interfaz de los nanocristales con la matriz de sílice. ^[7,8] La emisión en verde, alrededor de 490-570nm, está relacionada con las vacancias de oxígeno en la muestra, en las gráficas anteriores se observa un aumento en la intensidad alrededor de los 550nm que corresponde a una energía de 2.25eV. ^[9] Como se examinó en la simulación RBS, en la matriz hay una baja en la concentración del oxígeno, por lo que podríamos atribuir una correlación en ambos estudios a defectos como vacancias en la matriz. Además, es de resaltar que la emisión se observa para todas las muestras que no fueron sometidas al proceso térmico.

A continuación, se analiza a la misma temperatura de horneado las diferentes fluencias. A partir de la figura 5.13 podemos decir que para ninguna de las muestras hubo un corrimiento de los picos; es decir, para todas las fluencias el pico se mantiene alrededor de los 398-400 nm (3.11 eV).

Las muestras con la afluencia que muestran una mayor emisión es la de 8×10^{16} Ge/cm². Mientras que las muestras implantadas a mayores afluencias presentan la menor señal además de volverse más difusa en todo el rango de energías del espectro. Lo difuso de la señal podría señalar que la



formación de nanopartículas no es homogénea.

Fig. 5.13. Espectro PL de las muestras a diferentes afluencias, pero misma temperatura de tratamiento térmico (900°C).

Es importante señalar que en las primeras muestras analizadas se encontró una señal en el infrarrojo como en la siguiente imagen:

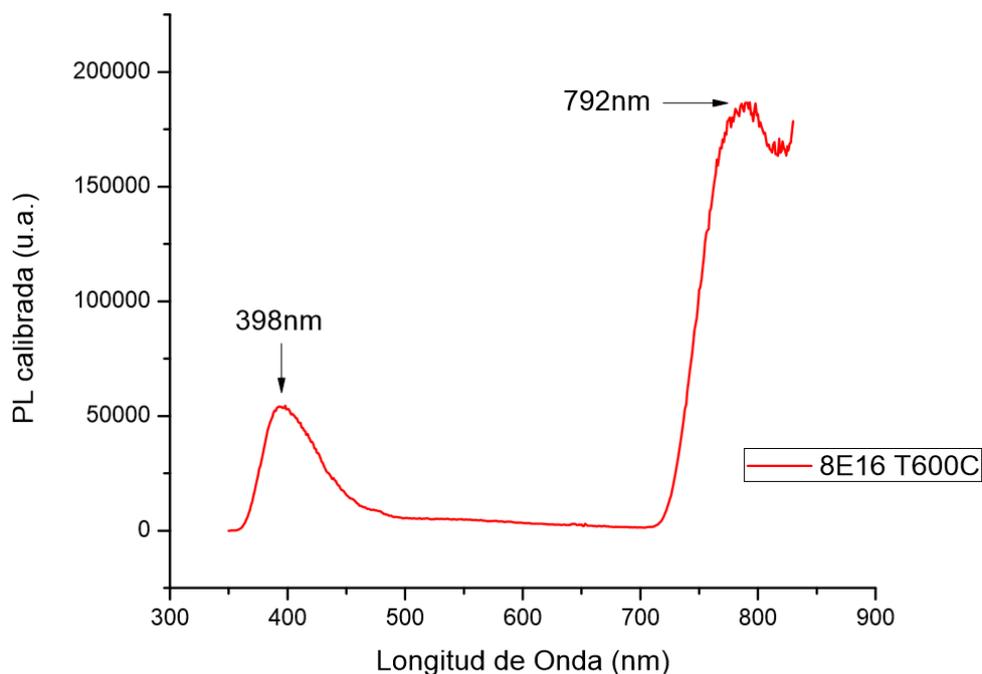


Fig. 5.14. Espectro PL en el visible de la muestra del lote 1, afluencia de $8E16 \text{ Ge/cm}^2$ y temperatura de 600°C . Se señalan dos picos, uno con emisión en el violeta (398nm) y otro en el infrarrojo (792nm).

En un inicio se pensó que la señal en infrarrojo, 796nm, correspondía a la emisión del segundo armónico de la señal en el violeta (398nm). La generación de un segundo armónico, o doblamiento de frecuencia, pertenece a un proceso óptico no lineal. Este proceso consiste en la producción de un fotón con el doble de frecuencia (o la mitad de la longitud de onda) de un haz láser original. Así, dos fotones conforman al nuevo fotón con el doble de la frecuencia original. Este proceso es de menor frecuencia, por lo que la intensidad tendría que ser menor. Este hecho podría quedar descartado pues a longitudes de onda grandes (a partir de 700nm) el factor de calibración se eleva demasiado para el detector, siendo menos confiable en este rango. Estudios muestran emisión de puntos cuánticos de silicio muy cercanos a esta región, razón por la cual se decidió realizar un estudio PL para emisión en IR.

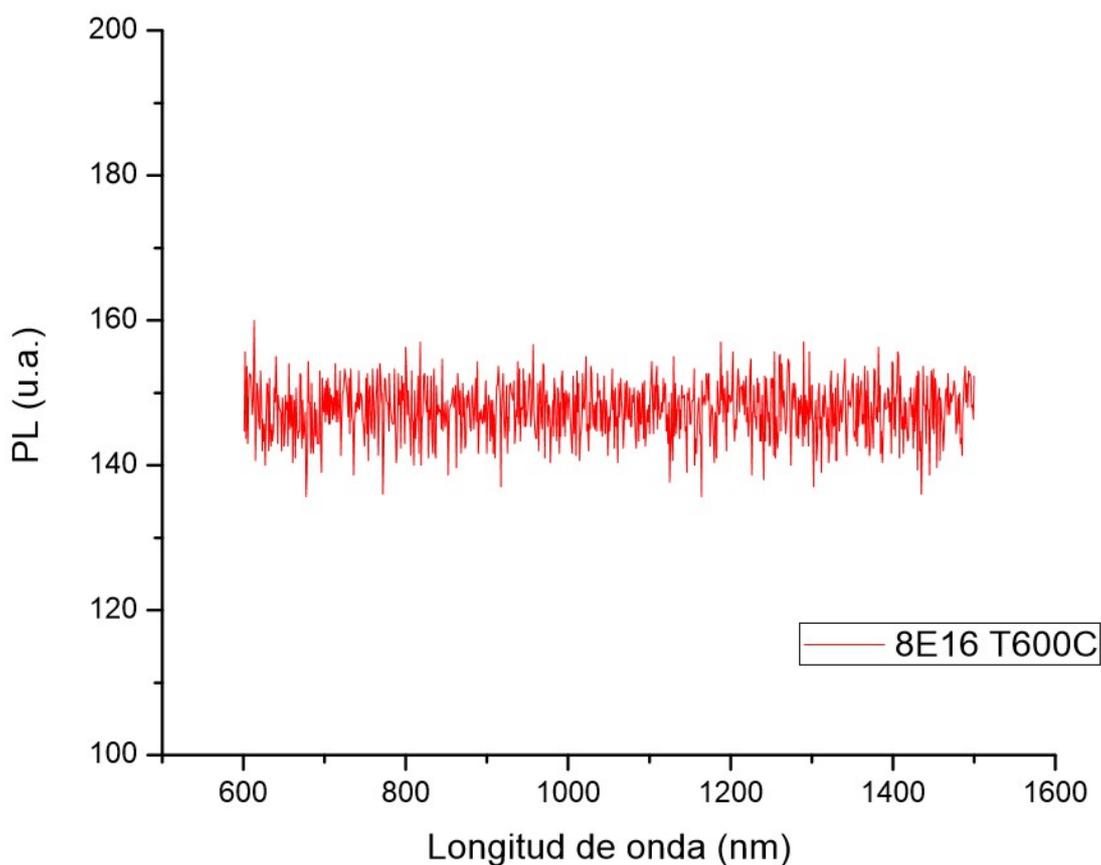


Fig. 5.15. Espectro PL en el rango del infrarrojo de la muestra del lote 1, afluencia de $8E16 \text{ Ge/cm}^2$ y temperatura de tratamiento de 600°C .

El experimento para emisión en IR se realizó con un láser de Argón, con longitud de onda de excitación en 514nm (energía de 2.41 eV, correspondiente al verde). La figura 5.15 muestra la señal detectada en el intervalo de 600-1500nm. En ella se observa que no hay ninguna emisión en este caso y para ninguna de las demás muestras. Existen, sin embargo, artículos que reportan emisión en IR. En el trabajo de Lee (2009) ^[10] se reporta un máximo de intensidad PL en un rango de 900-1400nm de nanocristales de germanio por síntesis coloidal; con diámetro de partícula entre 3-4nm. En éste mismo se puede observar que conforme la energía del fotón decrece el tamaño de los NC's aumenta, lo que se traduce como menor longitud de onda para menor tamaño de cristal. Para el trabajo de Torchynska (2006) ^[11] y de Giri (2007) ^[7] se trata de nuevo de partículas de germanio (y silicio) embebidas dentro de películas delgadas de dióxido de silicio. Ambos hacen referencia a estudios en que picos a energías mayores se cree que se generan por defectos en la interface Ge/O.

V.3 Determinación del tamaño de NC's de Ge

Si bien en otros trabajos se puede medir el diámetro de las partículas sintetizadas por medio de estudios de microscopía, en este caso sería muy complicado por la profundidad en la matriz a la que quedaron implantadas. Por esa razón se recurre a la teoría de confinamiento cuántico (referida en el segundo capítulo) para inferir el tamaño de cristal de germanio que se obtuvo. De acuerdo con el trabajo de Barbagiovanni (2012) ^[12] el band gap que depende del diámetro (D) del cristal presenta una relación como sigue:

$$E_{\text{gap}}(D) = E_{\text{gap}}(\infty) + \frac{A}{L^2} \quad (5.1)$$

$E_{\text{gap}}(\infty)$ es el band gap del material en bulto, o amorfo, mientras que A es una constante que depende de la masa efectiva del par electrón-hueco. Es observable cómo el band gap de los nanocristales incrementa respecto al material en bulto. De acuerdo con el trabajo de Crupi (2015) ^[13], y Chenming (2010) ^[14], el band gap del germanio a temperatura ambiente es de 0.67eV. Para el trabajo de Crupi (2015) La relación depende como:

$$E_{\text{gap}}(D) = E_{\text{gap}}(\infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m_{\text{eh}} L^2} \quad (5.2)$$

Esta teoría es aplicable a cualquier tipo de confinamiento, (1D, 2D o 3D). Así el L de las ecuaciones anteriores cambia de parámetro, por ejemplo, para puntos cuánticos (3D) L es el diámetro, mientras que para 1D y 2D es el diámetro y grosor de alambres o pozos cuánticos, respectivamente. Barbagiovanni (2012) resuelve el parámetro A , para las tres dimensiones y el tipo de confinamiento (fuerte, medio y débil) para silicio y germanio:

Tabla. 5.1 Parámetro A dado en la ecuación 5.1 para confinamiento en 0D, 1D y 2D. ^[12]

	3D			2D			1D		
	<i>Fuerte</i>	<i>Medio</i>	<i>Débil</i>	<i>Fuerte</i>	<i>Medio</i>	<i>Débil</i>	<i>Fuerte</i>	<i>Medio</i>	<i>Débil</i>
Si	3.57	1.39	0.91	2.09	0.81	0.53	0.89	0.35	0.23
Ge	7.88	2.69	1.77	4.62	1.58	1.04	1.97	0.67	0.44

El tipo de confinamiento (fuerte, medio o débil) depende del tamaño del sistema respecto al radio de Bohr del electrón y el hueco (a_e y a_h). Es débil cuando las dimensiones del sistema son mucho más grandes que a_e y a_h . Será medio cuando sea más chico que a_e pero más grande que a_h ; y será fuerte cuando sea más pequeño que ambos. ^[12]

A partir de la emisión de fotoluminiscencia que se observa de 398nm, correspondiente a energía de 3.11eV, se realiza el análisis de tamaño de partícula sintetizada. A partir de la ecuación 5.1 se obtienen los diámetros de partícula, por lote:

Tabla 5.2 Tamaño de cristales de Ge sintetizados

LOTE 1				
Afluencia	Temp °C	Emisión (nm)	Energía (eV)	Diámetro part. (nm)
8x10 ¹⁶	600	398.62	3.113	1.796
	700	397.34	3.123	1.792
	800	398.18	3.116	1.795
	900	398.7	3.112	1.796
	1000	398.74	3.112	1.796
LOTE 2				
Afluencia	Temp °C	Emisión (nm)	Energía (eV)	Diámetro part. (nm)
8x10 ¹⁶	900	398.7	3.112	1.796
1x10 ¹⁷	900	398.2	3.116	1.795
1.2x10 ¹⁷	900	400.1	3.101	1.8
1.4x10 ¹⁷	900	400.4	3.099	1.801
LOTE 3				
Afluencia	Temp °C	Pico emisión (nm)	Energía (eV)	Diámetro part. (nm)
1.4x10 ¹⁷	600	398.65	3.113	1.796
	700	399.73	3.104	1.799
	800	398.7	3.112	1.796
	900	400.4	3.099	1.801
	1000	400.59	3.097	1.802

Así se obtiene un promedio en el diámetro de:

$$D=1.80\text{nm} \quad (5.4)$$

Como se menciona en el trabajo de Zacharias (1997) ^[8], la emisión alrededor del azul-violeta es sin duda generado por la formación de nanocristales de germanio con partículas de tamaño de 25-1.5nm.

El germanio forma parte del grupo IV de semiconductores (en la tabla periódica), el grupo del silicio, el cual es el elemento predominante en la industria de circuitos integrados por sus propiedades y bajo costo. En estudios recientes, donde se busca complementar las conexiones eléctricas con las ópticas, dispositivos optoelectrónicos, el germanio cuenta con una ventaja importante sobre el silicio: el radio de excitón de Bohr es mayor, con lo que la dimensión crítica a la que se observan los efectos de confinamiento cuántico es mayor. Así pues, de acuerdo con lo reportado por Valenta (2002) ^[15], para emisión PL de nanopartículas de silicio de 1.7eV podría corresponder a un diámetro de 3.6nm, aunque no es verificable. Mientras que en el trabajo de Kupchak (2008) ^[16] se realiza una comparativa de espectro PL de emisión con el tamaño de nc's de silicio y germanio en una matriz de alúmina (óxido de aluminio Al_2O_3), sintetizándose partículas más pequeñas tanto para germanio puro como dopado con oro.

REFERENCIAS

- [1] Bozoian, M.; Hubbard K.M. y Nastasi, M. *Nuclear Instrumental Methods*. **B51**. (1990) 311.
- [2] Mayer, M. *Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)*. Lectures given at the Workshop on Nuclear Data for Science and Technology: Materials Analysis Trieste. (2003) 55-80.
- [3] Masuda, K.; Yamamoto, M.; Kanaya, M. y Kanemitsu, Y. *Fabrication of Ge nanocrystals in SiO₂ films by ion implantation: control of size and position*. Journal of Non- Crystalline Solids. **299-302**. (2002) 1079-1083.
- [4] Mestanza, S.N.M.; Rodriguez, E. y Frateschi, N.C. *Fabrication and characterization of Ge nanocrystalline growth by ion implantation in SiO₂ matrix*. Journal of Materials Science. **42-18**. (2007) 7757-7761.
- [5] Krzyanowska, J. H.; Clouter, M. J.; Bromberek, M.; Bubert, H.; Rebohle, L. Y Skorupa, W. *Brillouin scattering and x-ray photoelectron studies of germanium nanoclusters synthesized in SiO₂ by ion implantation*. Journal of Applied Physics. **96-9**. (2004) 4952-4959.
- [6] Lopes, J. M. J.; Zawislak, F. C. y Behar, M. *Cluster Coarsening and luminescence emission intensity of Ge nanoclusters in SiO₂ layers*. Journal of Applied Physics. **94-9**. (2003) 6059-6064.
- [7] Giri. P.K.; Kaustav. D. Y Samit K. R. *Defect Contribution to the Photoluminescence from Embedded Germanium Nanocrystals Prepared by Ion Implantation and Sputter Deposition Methods*. Materials Research Society. **994-4**. (2007).
- [8] Zacharias, M. y Fauchet, P.M. *Blue luminescence in films containing Ge and GeO₂ nanocrystals: the role of defects*. Applied Physics Letter. **71-3**. (1997) 380-382.
- [9] Challa S.S.R. Kumar. UV-VIS and *Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2013) 403-407.

- [10] Lee, D. C.; Pietryga, J.M.; Robel, I.; Werder, D. J.; Schaller, R. D. y Klimov, V. I. **Colloidal Synthesis of Infrared-Emitting Germanium Nanocrystals**. Journal of American Chemical Society. **131-10**. (2009) 3436-3437.
- [11] Torchynska, T. V.; Vivas Hernández, A.; Goldstein, Y.; Jedrzejewskii, J. y Jiménez Sandoval, S. **Photoluminescence of Si or Ge nanocrystallites embedded in silicon oxide**. Journal of Non-Crystalline Solids. **352-9**. (2006) 1152-1155.
- [12] Barbagioanni, E. G.; Lockwood, D. J.; Simpson, P. J. y Goncharova, L.V. **Quantum Confinement in Si and Ge Nanostructures**. Journal of Applied Physics. **111-3**. (2012) 34307-1—34307-9.
- [13] Crupi, I.; Cosentino, S.; Terrasi, A.; y Mirabella, S. **Ge nanostructures for harvesting and detection of light**. En Nanotechnology and Photovoltaic Devices: Light Energy Harvesting with Group IV Nanostructures. Pan Stanford Publishing, USA. (2015) 317-354.
- [14] Chenming, Calvin Hu. **Modern Semiconductor Devices for Integrated Circuits**. Primera edición. Prentice Hall. (2010) 1-30.
- [15] Valenta, J.; Juhasz, R. y Linnros, J. **Photoluminescence spectroscopy of single silicon quantum dots**. Applied Physics Letters. **80-6**. (2002) 1070-1072.
- [16] Kupchak, I.M.; Kryuchenko, Y.V.; Korbutyak, D.V.; Sachenko, A.V.; Kaganovich, É.V.; Manocœlov, É.G. y Begun; É.V. **Exciton States and Photoluminescence of Silicon and Germanium Nanocrystals in an Al₂O₃ matrix**. Semiconductors. **42-10** (2008) 1194-1199.

CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo era la síntesis de un dispositivo nanoestructurado de germanio, así como el análisis de dicho dispositivo mediante la técnica de origen nuclear RBS y estudios ópticos de fotoluminiscencia. Para ello se realizó la implantación de iones de germanio en matrices de dióxido de silicio y posteriormente se sometió a un tratamiento térmico (recocido). El proceso de recocido se realizó con la finalidad de fomentar la nucleación y formación de nanopartículas, así como reducir algunos de los defectos producidos durante la implantación, como la formación de vacancias en la matriz. Todas las muestras se sometieron al tratamiento térmico durante una hora, en atmósfera reductora, es decir, una mezcla de gases helio y argón a partes iguales. Se llega entonces a las siguientes conclusiones.

- La corriente de iones durante la implantación no se mantuvo constante durante todo el proceso de implantación, factor que influye en un perfil de implantación no homogéneo como función de profundidad en la matriz. En trabajos como el de Masuda (2002) ^[1] sugiere el proceso de implantación iónica a multi-energías para obtener un perfil de concentración uniforme.
- La profundidad donde se observó mayor concentración del germanio se encuentra en el rango de [1.4-1.6] μm . Durante la simulación del proceso de implantación se midió el rango de profundidad de mayor cantidad de germanio alrededor de 1.5 μm , aunque en mayor concentración.
- En las muestras que no fueron sometidas al tratamiento térmico se observó que un comportamiento respecto a las concentraciones de germanio implantadas como:
 - 8E16 Ge/cm² el porcentaje de iones fue de apenas el 1%,
 - 1E17 Ge/cm² el porcentaje apenas supera el 2%,
 - 1.4E16 Ge/cm² supera el 3%.

Podemos decir entonces que, a mayor afluencia de irradiación, mayor cantidad de germanio implantado.

- En el análisis del lote 1 las tres muestras que fueron sometidas a las mayores temperaturas de recocido (800°, 900° y 1000°C) presentan un pico en el perfil de concentraciones con un porcentaje de casi el 4%. Los picos se encuentran a 1.63, 1.4 y 1.5 μm , de profundidad, respectivamente. La muestra que se sometió a 700°C es la que muestra menor porcentaje de germanio, mientras que la sometida a 1000°C muestra el mayor alrededor del 4%.

- Para los tres lotes analizados mediante la técnica de fotoluminiscencia se observa un pico de máxima emisión entre [398-400] nm, que corresponde a [3.09-3.11] eV. En algunos estudios realizados anteriormente Mestanza (2007) ^[2] y Lopes (2003) ^[3] observan emisión en una energía de 3.2eV (387nm). Aunque observamos un desfase de 0.1 eV en la energía, sí podemos atribuir la emisión a nanopartículas de germanio.
- Las muestras que corresponden a la mayor emisión fotoluminiscente son aquellas sometidas al tratamiento térmico a 600°C. Realizando la comparación entre muestras sometidas a la misma temperatura, las implantadas a fluencia de $8E17 \text{ Ge/cm}^2$ generan mayor intensidad en la fotoluminiscencia.
- A partir del modelo de confinamiento cuántico en tres dimensiones (descrito en la sección V.3 y en el trabajo de Barbagiovanni (2012) ^[4]) de tipo fuerte, es decir cuando el sistema generado es menor que los radios de Bohr del electrón y hueco, se determina el tamaño medio de partículas sintetizadas, siendo de 1.80 nm. La intensidad es mayor para la muestra irradiada a $8E16 \text{ Ge/cm}^2$ y 600°C, lo que sugiere que son las condiciones óptimas (entre las estudiadas) para generación de mayor número de recombinaciones de excitón; es decir, mayor densidad de nanocristales de germanio sintetizados.
- La distribución homogénea en el tamaño de los nanocristales, además de la emisión controlada estudiada a partir de los estudios de fotoluminiscencia, indican que las nanoestructuras de cristales de germanio en matrices de sílice presentan un alto potencial para incluirse en el desarrollo de aplicaciones tecnológicas importantes. Entre las aplicaciones se pueden incluir las termoeléctricas, fotodetectores de alta eficiencia, láseres, computadoras cuánticas, recalando que una distribución homogénea en el tamaño de las partículas que forman el dispositivo nanoestructurado es crítica para su funcionalidad en este tipo de aplicaciones. ^[5]

REFERENCIAS

- [1] Masuda, K.; Yamamoto, M.; Kanaya, M. y Kanemitsu, Y. *Fabrication of Ge nanocrystals in SiO₂ films by ion implantation: control of size and position*. Journal of Non- Crystalline Solids. **299-302**. (2002) 1079-1083.
- [2] Mestanza, S.N.M.; Rodriguez, E. y Frateschi, N.C. *Fabrication and characterization of Ge nanocrystalline growth by ion implantation in SiO₂ matrix*. Journal of Materials Science. **42-18**. (2007) 7757-7761.
- [3] Lopes, J. M. J.; Zawislak, F. C. y Behar, M. *Cluster Coarsening and luminescence emission intensity of Ge nanoclusters in SiO₂ layers*. Journal of Applied Physics. **94-9**. (2003) 6059-6064.
- [4] Barbagioanni, E. G.; Lockwood, D. J.; Simpson, P. J. y Goncharova, L.V. *Quantum Confinement in Si and Ge Nanostructures*. Journal of Applied Physics. **111-3**. (2012) 34307-1—34307-9.
- [5] Wang, K.L.; Liu, J.L. y Jin, G. *Self-assembled Ge quantum dots on Si and their applications*. Journal of Crystal Growth. **237–239** (2002) 1892–1897