



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ANÁLISIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE Ag IRRADIADAS  
CON IONES DE Si DE ALTAS ENERGÍAS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**F Í S I C A**

**P R E S E N T A:**

**THANIA ANDREA BRIANO VELOZ**



**DIRECTOR DE TESIS: DRA. ALEJANDRA  
LÓPEZ SUÁREZ**

**MÉXICO**

**2014**



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.

## Hoja de Datos del Jurado

### 1. Datos del Alumno

Briano  
Veloz  
Thania Andrea  
57 15 75 02  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
305314594

### 2. Datos del tutor

Dra.  
Alejandra  
López  
Suárez

### 3. Datos del sinodal 1

Dr.  
Oscar Genaro  
De Lucio  
Morales

### 4. Datos del sinodal 2

Dra.  
Montserrat  
Bizarro  
Sordo

### 5. Datos del sinodal 3

M. en C.  
Juan Gabriel  
Morales  
Morales

### 6. Datos del sinodal 4

M. en C.  
Ricardo Martín  
Hernández  
Flores

### 7. Datos del trabajo escrito

Análisis de películas delgadas de Ag irradiadas con iones de Si de altas energías  
81 p  
2014

PARA:

MI MAMI

SKR

NANA, KATY

y RINI

## AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Alejandra López Suárez por su dirección, infinita paciencia y apoyo durante la dirección de ésta tesis. Por la confianza y recomendaciones que sigues brindándome. Gracias.

A la Facultad de Ciencias, sus profesores que han permitido formarme como física y al Instituto de Física por permitirme trabajar en sus instalaciones.

Al M. C. Juan Gabriel Morales Morales por su apoyo durante la preparación de las muestras y el estudio por medio de AFM.

Agradezco también el apoyo técnico de Karim López Guzmán, el Ing. Francisco Javier Jaimes y el Ing. Mauricio Escobar Reyes en el funcionamiento del acelerador Pelletron, durante los análisis RBS y las irradiaciones iónicas.

De igual manera, quiero agradecer el apoyo del Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala durante el estudio por medio de SEM.

A mis sinodales:

Dr. Oscar Genaro de Lucio Morales  
Dra. Monserrat Bizarro Sordo  
M. en C. Juan Gabriel Morales Morales  
M. en C. Ricardo Martín Hernández Flores

Agradezco además a DGAPA-PAPIIT (proyecto IN100510 e INI100213) y a CONACYT (proyecto 99224) por el apoyo en becas y materiales para la realización de esta tesis.

## RESUMEN

Recientemente en el ámbito de las comunicaciones ha surgido un candidato que aprovecha al máximo las propiedades de las tecnologías actualmente usadas: la fotónica y la electrónica. Se trata de dispositivos plasmónicos, que toman su nombre de los plasmones. Los plasmones son oscilaciones electromagnéticas creadas en la interfaz de nanopartículas metálicas y un dieléctrico, las cuales presentan el potencial de llevar señales ópticas y corrientes electrónicas a través del mismo circuito.

En esta tesis se trabajó bajo la hipótesis de generar estructuras de partículas de plata (Ag) sintetizadas sobre sustratos de vidrio ( $\text{SiO}_2$ ), con futura aplicación como dispositivos plasmónicos. Para crear estas estructuras se crecieron películas delgadas de plata (con pureza de 99.9%) sobre sustratos de  $\text{SiO}_2$  utilizando la técnica de *sputtering*. Posteriormente se modificaron las películas por medio de iones de silicio ( $\text{Si}^{+2}$ ) a energía de 6 MeV, usando diferentes afluencias de irradiación. De la mano se llevaron a cabo estudios de análisis elemental, así como de perfil de concentración de las estructuras, utilizando para ello la técnica de origen nuclear RBS (Retrodispersión de Rutherford). También se usaron técnicas de Microscopía de barrido electrónico (SEM) y de fuerza atómica (AFM) para estudiar la superficie de las muestras.

A partir de 6 películas, donde el tiempo de depósito de plata consistió de: 20, 40, 60, 80, 100 y 120 s, y su estudio por medio de las técnicas RBS, SEM y AFM, se observó que la muestra crecida en un tiempo de 80 s (31.6nm) era la más homogénea de todas. Se optó por continuar los estudios de irradiación iónica con muestras de estas características. La irradiación iónica se llevó a cabo en el acelerador Pelletron de la UNAM (así como los estudios RBS), optando por iones de  $\text{Si}^{+2}$  a una energía de 6 MeV. El parámetro variable durante este estudio fue la afluencia, usando valores de: 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 y  $3 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ .

Se realizó el estudio de análisis de las estructuras formadas utilizando técnicas de microscopía. Se encontró que la fragmentación de la película se hace mayor al aumentar la afluencia de los iones de  $\text{Si}^{+2}$ , que era lo que se buscaba. De la misma manera, al

aumentar la afluencia de irradiación se observó un mayor alcance de los átomos de plata dentro del sustrato, además de mayor desprendimiento del metal de la superficie del material.

Se encontró que la película irradiada a la mayor afluencia de  $3 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> correspondía a la estructura con las partículas de plata más pequeñas, con un diámetro promedio de  $0.217 \pm 0.098$   $\mu\text{m}$ . Además de ser aquella con las formas más homogéneas y con menor densidad de partículas sobre la superficie (mayor longitud de separación).

Se logró obtener una relación lineal entre la afluencia de irradiación y el tamaño promedio de las partículas obtenidas como:

$$D = -0.24\Phi + 0.90$$

donde  $D$  es el diámetro promedio de partícula de plata y  $\phi$  es la afluencia de los iones de  $\text{Si}^{+2}$  durante la irradiación.

# ÍNDICE

<b>OBJETIVOS</b> . . . . .	1
<b>INTRODUCCIÓN</b> . . . . .	2
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>PELÍCULAS DELGADAS Y TÉCNICA DE CRECIMIENTO POR <i>SPUTTERING</i></b>	
1.1 Películas delgadas . . . . .	6
1.1.1 Consideraciones para las películas delgadas . . . . .	6
1.1.2 Procesos de depósito de películas delgadas . . . . .	8
1.2 Pulverización ó <i>Sputtering</i> . . . . .	12
1.2.1 Proceso físico de <i>Sputtering</i> . . . . .	13
1.2.2 Parámetros de la técnica de <i>Sputtering</i> . . . . .	15
1.2.3 Sistemas o fuentes de <i>Sputtering</i> . . . . .	22
1.2.4 Ventajas y aplicaciones de <i>Sputtering</i> . . . . .	26
1.3 Referencias . . . . .	27
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>INTERACCIÓN DE PARTÍCULAS ENERGÉTICAS CON LA MATERIA</b>	
2.1 Procesos en la interacción de partículas energéticas con sólidos . . .	28
2.2 Sección transversal . . . . .	30
2.3 Poder de frenado . . . . .	30
2.3.1 Poder de frenado electrónico . . . . .	31



2.3.2 Poder de frenado nuclear . . . . .	32
2.4 Trayectoria y alcance de los iones. . . . .	33
2.4.1 Alcance . . . . .	33
2.4.2 Esparcimiento de la energía . . . . .	34
2.5 Implantación iónica . . . . .	35
2.5.1 Implantador iónico . . . . .	35
2.6 Retrodispersión de Rutherford (RBS) . . . . .	36
2.6.1 Factor cinemático de dispersión . . . . .	37
2.6.2 Sección transversal de retrodispersión . . . . .	38
2.6.3 Rendimiento relativo . . . . .	39
2.6.4 Configuración experimental de RBS . . . . .	40
2.6.5 Espectros RBS . . . . .	41
2.7 Referencias . . . . .	44

### **CAPÍTULO 3**

#### **TÉCNICAS DE ANÁLISIS: MICROSCOPIAS DE BARRIDO ELECTRÓNICO Y DE FUERZA ATÓMICA**

3.1 Microscopía de Barrido Electrónico <i>SEM</i> . . . . .	45
3.1.1 Funcionamiento del microscopio de barrido electrónico . . . . .	46
3.2 Microscopía de Fuerza Atómica <i>AFM</i> . . . . .	48
3.2.1 Principio físico de operación de <i>AFM</i> . . . . .	49
3.2.2 Modos de operación de <i>AFM</i> . . . . .	51
3.3 Referencias . . . . .	53

## **CAPÍTULO 4**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

4.1 Preparación de muestras: Películas delgadas de Ag . . . . .	54
4.2 Análisis RBS e Irradiación . . . . .	54
4.2.1 Acelerador Pelletron . . . . .	55
4.2.2 RBS . . . . .	57
4.2.3 Irradiación con iones energéticos de $\text{Si}^{+2}$ . . . . .	58
4.3 Análisis morfológico y topográfico por microscopías SEM y AFM .	59
4.4 Referencias . . . . .	60

## **CAPÍTULO 5**

### **RESULTADOS**

5.1 Caracterización de las películas delgadas de Ag . . . . .	61
5.2 Análisis de la estructura de las muestras de Ag/SiO <sub>2</sub> irradiadas con iones de $\text{Si}^{+2}$ de 6 MeV de energía . . . . .	65
5.3 Referencias . . . . .	79
<b>CONCLUSIONES</b> . . . . .	80

## OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis es sintetizar estructuras consistentes de partículas metálicas (del orden de nanómetros), en particular plata, dispersas sobre un sustrato de vidrio utilizando como base películas delgadas de plata y su posterior irradiación con iones de silicio del orden de megaelectronvolts.

Para alcanzar este objetivo se propusieron los siguientes objetivos particulares:

- Depositar películas de plata (Ag) sobre sustratos de vidrio ( $\text{SiO}_2$ ) mediante la técnica de *sputtering*, manteniendo las condiciones de corriente y variando los tiempos de depósito.
- Determinar el espesor de las películas mediante la técnica de origen nuclear “Retrodispersión de Rutherford” (RBS) en el acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM.
- Irradiar las muestras con iones energéticos de silicio ( $\text{Si}^{+2}$ ) a diferentes afluencias, con el fin de fracturar la película y formar la estructura de partículas del metal.
- Encontrar una relación entre el tamaño de partículas y la afluencia de irradiación mediante análisis morfológico y topográfico, mediante el uso de técnicas microscópicas, de barrido electrónico (SEM) y de fuerza atómica (AFM)....

En un futuro, y seguimiento de ésta investigación, se pretende seguir trabajando en el tema de producción de estructuras que puedan servir como dispositivos plasmónicos para el estudio de nano y microcircuitos basados en plasmones superficiales, a realizarse en colaboración con el Laboratorio del Grupo de Nano-Óptica del CICESE-Monterrey.

# INTRODUCCIÓN

La creciente demanda en la rama de las comunicaciones, para la rápida transferencia y proceso de señales ha llevado a buscar nuevos candidatos tecnológicos que desempeñen estos papeles de una manera más eficiente. Esto no significa que la tecnología empleada actualmente no sirva, pero presenta desventajas en la transmisión de información o en el tamaño de los dispositivos, tal como se muestra en la figura I.1. La electrónica presenta la ventaja de poder miniaturizar los dispositivos; sin embargo existen pérdidas y retrasos en el procesamiento de la señal debido al calentamiento de los dispositivos. En el caso de los dispositivos fotónicos, éstos presentan grandes ventajas sobre los electrónicos en lo concerniente a pérdidas y retrasos en la señal; además de tener una mayor banda ancha de datos; sin embargo los dispositivos están limitados en su tamaño, como consecuencia del fenómeno de la difracción de la luz, lo cual no permite miniaturizarlos.

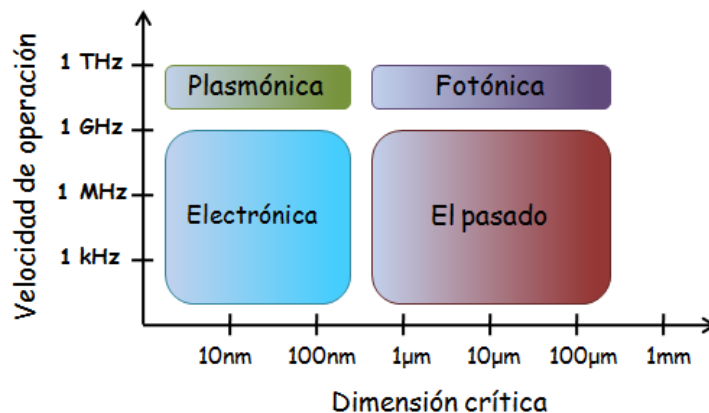


Fig. I.1. Velocidades de operación y dimensiones críticas de diversas tecnologías de dispositivos a escala de chip, destacando las ventajas de las diferentes tecnologías.<sup>[1]</sup>

Los circuitos plasmónicos representan el candidato con el potencial de llevar señales ópticas y corrientes electrónicas a través del mismo circuito, combinando la fotónica y la electrónica en un mismo chip.

Esta nueva rama de la óptica llamada “plasmónica”, toma su nombre de los plasmones, que son los encargados de transmitir las señales de luz a través de un

material. Los metales además de reflejar la luz, cuando se presenta un dispositivo con partículas (del orden de micras o nanos) metálicas embebidas en un sustrato dieléctrico, es posible que confinen la luz viajando sólo por las superficies metálicas. Esta luz, o modos electromagnéticos, no sólo consisten de un campo electromagnético, sino que involucran a los electrones libres de los metales.<sup>[2]</sup> Estos modos se llaman plasmones de superficie y tienen la característica de permitir la alta concentración de la luz en las superficies metálicas, en volúmenes de dimensiones mucho menores que la longitud de la luz incidente.

Los plasmones fueron reportados por primera vez en 1957 por R. H. Ritchie, siendo en la década de los 80's cuando investigadores experimentalmente confirmaron la aparición de plasmones de superficies en la interfaz entre un metal y un dieléctrico. Además de eso, en la década pasada se encontró que a partir de diseños de la interfaz dieléctrico-metal, se pueden generar plasmones de superficie con la misma frecuencia de las ondas electromagnéticas externas, pero con una mayor intensidad. Este fenómeno puede transportar a los plasmones por canales a nanoescala, llevando información a cualquier parte de un microprocesador o a otro. De esta manera, la plasmónica prosperará para el desarrollo de dispositivos más pequeños y rápidos. Además, la tecnología plasmónica, también puede tener aplicaciones en circuitos ópticos, sensores moleculares basados en la resonancia de plasmones superficiales o nuevas terapias para el tratamiento contra el cáncer.<sup>[3]</sup>

En los últimos años se han desarrollado diversas formas para generar estructuras que sirvan como dispositivos plasmónicos. La síntesis de nanopartículas producidas a partir de metales depositados sobre la superficie (en base a técnicas químicas o de plasma) o embebidos en una matriz (utilizando irradiación iónica) han sido estudiados<sup>[3-5]</sup>. Se ha reportado ampliamente la síntesis y modificación de nanopartículas metálicas, implantando iones metálicos y su posterior tratamiento térmico lo que conlleva un proceso de nucleación y crecimiento de las partículas<sup>[4]</sup>. También se han caracterizado nanopartículas metálicas a base de películas delgadas de metales, depositadas por el

método de evaporación térmica, y su posterior irradiación con iones del mismo tipo a energías de megaelectronvolts <sup>[5]</sup>.

Como se menciona en los objetivos, se pretende sintetizar partículas de plata a escalas nanométricas. La plata es un metal con propiedades macroscópicas bien conocidas, como pertenecer al grupo de metales nobles caracterizados por que no reaccionan químicamente (o reaccionan muy poco) con otros compuestos químicos, son poco susceptibles de corroerse y oxidarse. Es también conocido que sus propiedades cambian cuando las dimensiones son del orden de nanómetros, entre ellas están las derivadas de la resonancia de plasmones de superficie (SPR, por sus siglas en inglés Surface Plasmon Resonance). Además existen en la literatura diversidad de artículos en los que se muestran espectros de SPR de nanopartículas de plata, sintetizados por otros métodos, como microemulsión o a través de reacciones químicas. <sup>[6,7]</sup>

El trabajo se estructuró en 5 capítulos, de los cuales los tres primeros forman parte de los antecedentes, mientras que los últimos se centran en el desarrollo experimental, resultados y análisis de resultados.

En el primer capítulo se presentan aspectos generales de las películas delgadas, así como las técnicas de síntesis, centrándose en las consideraciones más importantes del método *sputtering*. En el segundo se explican los principales aspectos de la interacción de iones energéticos con la materia, incluyendo la técnica de origen nuclear RBS (Retrodispersión de Rutherford). El tercer capítulo describe las técnicas de análisis microscópicas utilizadas, AFM y SEM, las cuales sirvieron para conocer la estructura morfológica y topográfica de las muestras sintetizadas.

En el capítulo 4 se describe detalladamente el desarrollo experimental utilizado desde la preparación de las muestras, así como las condiciones de operación de los equipos utilizados. En el capítulo 5 se presentan los resultados experimentales obtenidos. Se muestran diferentes micrografías obtenidas por medio del análisis microscópico, espectros RBS, así como gráficas que representan tamaño, rugosidad y concentración de plata en las muestras, en función de la afluencia de los iones de  $\text{Si}^{+2}$ . Finalmente se presentan las conclusiones obtenidas del trabajo.

## Referencias

- [1] Zia, R., Schuller, J., Chandran A., Brongersma, M. *"Plasmonics: the next chip-scale technology"*. *Materials Today*, Vol. 9, July–August 2006. Págs. 20-27.
- [2] García, F., Martín, L. *"Plasmones Superficiales"*. *Investigación y Ciencia* (Spanish edition of *Scientific American*). Núm. 385. Octubre, 2008. Págs. 66-76.
- [3] Atwater, H. *"The promise of Plasmonics"*. *Scientific American*, Vol. 29. Abril 2007. Pág. 14.
- [4] Cheang-Wong, J.C., *"Ley de Moore, Nanotecnología y nanociencias: Síntesis y modificación de nanopartículas mediante la implantación de iones"*. *Revista Digital Universitaria UNAM*, Vol. 6, Núm. 7. Julio 2005.
- [5] Singh, U.B., Agarwal, D.C., Khan, S.A., Mohapatra, S., Tripathi, A., Avasthi, D.K. *"A study on the formation of Ag nanoparticles on the surface and catcher by ion beam irradiation of Ag thin films"*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 45, Núm. 44. Octubre, 2012.
- [6] Chhatre, A., Solasa, P., Sakle, S., Thaokar, R., Mehra, A. *"Color and surface plasmon effects in nanoparticle systems: Case of silver nanoparticles prepared by microemulsion route"*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 404. Junio, 2012. Págs. 83–92.
- [7] Tang, B., Li, J., Hou, X., Afrin, T., Sun, L., Wang, X. *"Colorful and Antibacterial Silk Fiber from Anisotropic Silver Nanoparticles"*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 52. 2013. Págs. 4556–4563.

# CAPÍTULO 1

## PELÍCULAS DELGADAS Y TÉCNICA DE CRECIMIENTO POR *SPUTTERING*

### 1.1. PELÍCULAS DELGADAS

A lo largo de la historia en la ciencia de materiales, las películas delgadas han venido a revolucionar la industria y la tecnología. Las encontramos en diversos dispositivos, como componentes ópticos (en paneles solares u óptica láser), componentes electrónicos de estado sólido (capas de materiales conductores, dieléctricos o semiconductores), en la fabricación de sensores o monitores de comunicación, en prótesis quirúrgicas, discos compactos o incluso en la industria de la Fuerza Aérea. <sup>[1,2]</sup>

La evolución de las diferentes técnicas de depósito para formar películas delgadas, así como las propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas, morfológicas, ópticas, magnéticas y químicas, que es posible controlar con los diferentes sistemas de depósito, han hecho que estas técnicas sean una buena herramienta para optimizar una o más propiedades del sustrato que recubren, o incluso darle propiedades completamente nuevas.

#### 1.1.1 Consideraciones para las películas delgadas

Cuando se habla de películas delgadas se refiere a un material al que una de sus dimensiones ha sido reducida considerablemente, por lo que las propiedades cambian respecto a las del material en bulto. El origen del cambio radica en la naturaleza de enlace de las películas delgadas. En el bulto de un material, los átomos están sujetos a fuerzas de enlace en todas direcciones, provenientes de los átomos próximos. No sucede así en la



superficie; en este caso, hay asimetría en las direcciones de las fuerzas de enlace, por lo que la energía de los átomos superficiales es diferente a la del interior. Debido a esto, muchas propiedades físico-químicas de los átomos de superficie son distintas. <sup>[3]</sup>

Otra razón que explica el cambio del comportamiento es la microestructura y la morfología del material del que está compuesta la película, derivado de la técnica de depósito.

Para que una película delgada sea considerada como tal debe de cumplir con un límite de espesor.

Límite de Espesor. Límite a partir del cual los fenómenos de superficie predominan sobre los de volumen en las propiedades del material. Este valor puede variar desde una sola capa atómica, hasta varias micras ( $10^{-10}$ -  $10^{-6}$  m), dependiendo de la propiedad que necesitamos considerar como: <sup>[2]</sup>

- i) naturaleza eléctrica (conductor, aislante, semiconductor)
- ii) comportamiento frente a la luz (transparente, reflectante, absorbente)
- iii) comportamiento mecánico (duro, blando, frágil)
- iv) comportamiento magnético (ferromagnético, paramagnético, diamagnético)
- v) comportamiento químico (reactivo, inerte, catalítico, etc.)

En la tabla 1.1 se presentan algunos ejemplos de las aplicaciones de las películas delgadas y sus requerimientos en pureza, espesor y uniformidad para su uso en cada aplicación.

Tabla 1.1. Requerimientos de las películas delgadas para diferentes aplicaciones. <sup>[3]</sup>

<b><i>Material (Aplicación)</i></b>	<b><i>Pureza</i></b>	<b><i>Espesor (m)</i></b>	<b><i>Uniformidad (m)</i></b>
<i>Metal (Contactos eléctricos)</i>	1:10 <sup>5</sup>	10 <sup>-5</sup>	±10 <sup>-7</sup>
<i>Aleaciones metálicas (Registro magnético)</i>	1:10 <sup>5</sup>	10 <sup>-3</sup>	±10 <sup>-7</sup>
<i>Óxidos Aislantes (Recubrimientos ópticos)</i>	1:10 <sup>3</sup>	10 <sup>-6</sup>	±10 <sup>-7</sup>
<i>Aislantes (Espejos Láser)</i>	1:10 <sup>8</sup>	10 <sup>-7</sup>	±10 <sup>-9</sup>
<i>Silicio dopado (Circuitos integrados)</i>	1:10 <sup>7</sup>	10 <sup>-7</sup>	±10 <sup>-9</sup>
<i>Compuestos semiconductores (Pozos cuánticos)</i>	1:10 <sup>9</sup>	10 <sup>-8</sup>	±10 <sup>-10</sup>

Las técnicas de depósito han ido aumentando conforme a las necesidades tecnológicas, el crecimiento en la instrumentación y el conocimiento físico-químico de éstas

### 1.1.2 Procesos de depósito de películas delgadas

Los procesos de tratamiento y depósito de películas delgadas se pueden clasificar en tres grupos: <sup>[3]</sup>

- a) Las basadas en fase de vapor.
- b) Las que parten de soluciones líquidas, que por reacción dan un precipitado sólido en forma de película delgada.
- c) Las obtenidas a través de tratamientos superficiales en atmósfera controlada. En éste se obtiene una capa superficial del mismo sustrato, con propiedades mejoradas.

Entre los procesos de depósito, los métodos utilizados para llegar a ellos se dividen principalmente en físicos y químicos. En la figura 1.1, se muestra el diagrama de esta clasificación, siendo el método de pulverización catódica (o sputtering) el utilizado en la realización experimental de la presente tesis.

A continuación se describen algunos de los métodos de depósito.

### ***Evaporación térmica al vacío***<sup>[4]</sup>

Es uno de los primeros procesos que se llegó a utilizar y aún ahora es el más utilizado para el depósito de películas delgadas. La facilidad para evaporar metales, hace que esta técnica sea ampliamente usada en laboratorios e industrias. Este proceso consta de tres partes principales: 1) generación de vapor a partir de la fusión y posterior evaporación de un metal a depositar, 2) transportación del vapor hasta llegar al sustrato y 3) condensación del vapor sobre la superficie del sustrato.

Este método es utilizado para depositar metales con límite de evaporación menor al material del que está fabricado la resistencia que se utiliza para calentar los metales, como son aluminio, cobre, fierro, níquel, oro, paladio, etcétera.

### ***Crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE)***<sup>[3,4]</sup>

El término de crecimiento epitaxial se refiere al crecimiento de láminas con estructura cristalina determinada por el sustrato monocristalino. Este método permite crecer películas de alta pureza, perfección cristalina y con control de espesor e impurezas dopantes. Por esta razón este método es de gran importancia en la industria de semiconductores, en la realización de estructuras que comprueban la validez de modelos teóricos de física de estado sólido (pozos, superredes, hilos y puntos cuánticos).

El proceso se da en condiciones de ultra-alto vacío (UHV) donde los constituyentes de la película se evaporan lentamente (en células de efusión de Knudsen) a temperaturas adecuadas para que se dé el crecimiento. Los hornos producen haces moleculares o atómicos muy delgados que se dirigen al sustrato caliente.

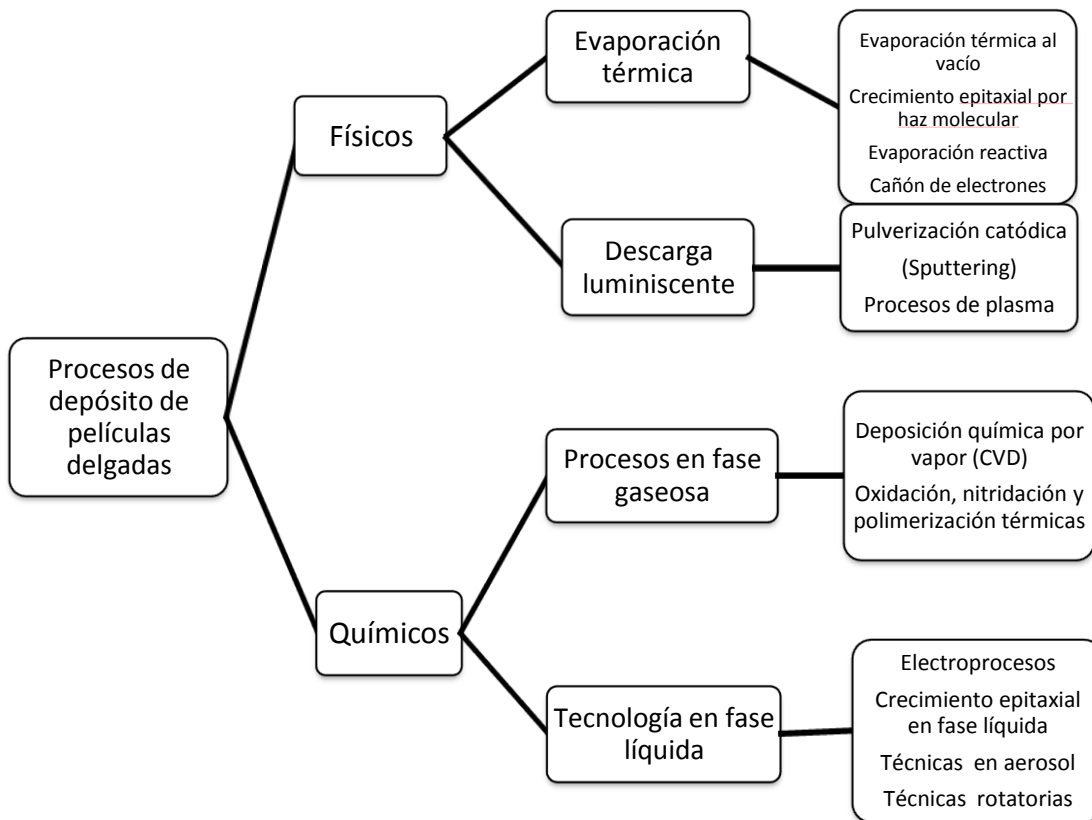


Figura 1.1. Clasificación de los procesos de depósito de películas delgadas. [4]

***Pulverización o erosión iónica (Sputtering)*** [4]

Se refiere a la eyección de átomos superficiales de la superficie de un electrodo por transferencia de momento por bombardeo de iones a esta superficie. Como se forma un vapor del material del cátodo, el sistema de depósito es similar al de evaporación térmica al vacío. Existen diferentes técnicas de pulverización, como la pulverización catódica, la pulverización reactiva, la pulverización por magnetrón, etc.

### ***Depósito químico por vapor (CVD)***<sup>[4]</sup>

Se trata de un proceso de síntesis de materiales donde hay elementos que se encuentran en una fase de vapor dentro de una cámara al vacío y reaccionan químicamente cerca o sobre la superficie del sustrato formando una capa sólida. La característica principal de la técnica es su poder para sintetizar componentes tanto simples como complejos, usando generalmente bajas temperaturas.

### ***Tecnologías en fase líquida***<sup>[3,4]</sup>

Las películas que se crecen por este método, generalmente de componentes inorgánicos, tienen englobados procesos electroquímicos, como la anodización, la galvanoplastia, además de procesos de depósito químico. Entre éstas encontramos el crecimiento epitaxial en fase líquida (LPE). Comprende el crecimiento sobre sustratos cristalinos a partir de una solución, por precipitación directa.

Otra tecnología en fase líquida es la de electrodeposición. El proceso radica en el depósito de un metal sobre el cátodo de una celda electrolítica. La celda electrolítica consiste en dos electrodos (ánodo y cátodo) en una solución electrolítica conteniendo los iones metálicos.

La importancia de estas técnicas está en la posibilidad de crecer películas sobre sustratos de geometrías complejas, el bajo costo en relación a su efectividad y la simplicidad en la operación.

Como ya se mencionó anteriormente, la importancia del depósito de películas delgadas en la industria conlleva la optimización de la técnica apropiada para cada proceso. Por esta razón es necesario tomar en cuenta las características físicas y químicas de los materiales, el espesor esperado de película (fig. 1.2), las aplicaciones que se les darán (para investigación o producción en masa), la tecnología de fabricación, sus ventajas y limitaciones; y así poder decidir entre el mejor proceso de depósito que se llevará a cabo.

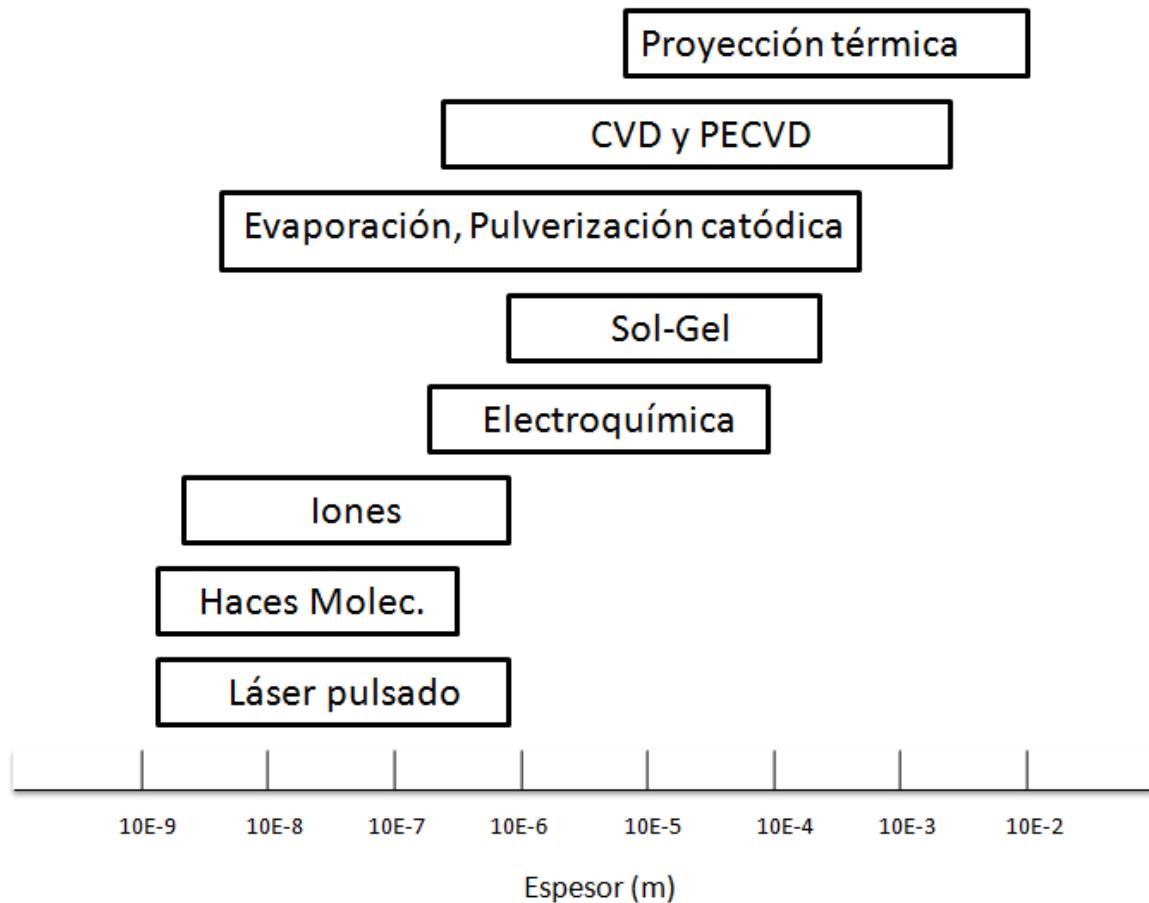


Fig. 1.2. Intervalo típico de espesores obtenidos en diferentes técnicas de depósito. <sup>[3]</sup>

La figura 1.2 muestra algunos intervalos típicos de espesores obtenidos con diferentes técnicas, cabe señalar que no son intervalos estrictos pues con óptimas condiciones, aunque algunas veces conlleve mayor trabajo, se puede obtener espesores de hasta órdenes de  $10^{-10}$  m con cualquiera de las técnicas.

## 1.2 PULVERIZACIÓN CATÓDICA Ó SPUTTERING

El fenómeno de *Sputtering* lo observó por primera vez Grove en 1852,<sup>[5]</sup> cuando en un tubo de descarga gaseosa con corriente directa, encontró que la superficie del cátodo se erosionaba por el impacto de los iones energéticos durante el proceso; y como consecuencia, el material del cátodo se depositó sobre las paredes del tubo. Ya en 1887 se

usaba esta técnica para depositar capas reflejantes en espejos. Posteriormente, se realizaron mejoras en los procesos de *sputtering* de radiofrecuencia (RF) o de magnetrón; lo que ha permitido el depósito, incluso de materiales aislantes, con menor daño a la superficie del sustrato. Estos hechos hacen que el método de *sputtering* sea un fuerte competidor con otras técnicas de depósito más usadas. <sup>[5]</sup>

El proceso de *sputtering* consta de cuatro etapas principales, y se muestran en la figura 1.3:

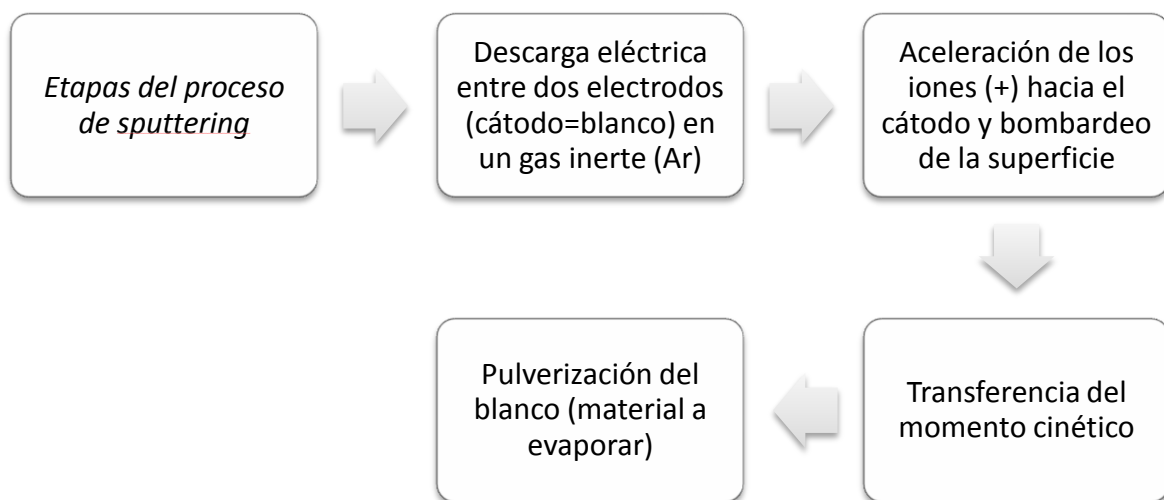


Fig. 1.3. Diagrama de las etapas durante el proceso de *sputtering*. <sup>[3]</sup>

### 1.2.1 Proceso Físico de Sputtering

El proceso de *sputtering* o pulverización ocurre cuando se bombardea la superficie de un sólido (blanco) con iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma. La energía de los iones incidentes es lo suficientemente grande para expulsar átomos superficiales del material durante el bombardeo. Esto ocurre por transferencia de energía y momento produciendo una colisión en cascada, por lo que el sólido se va erosionando (fig. 1.4).

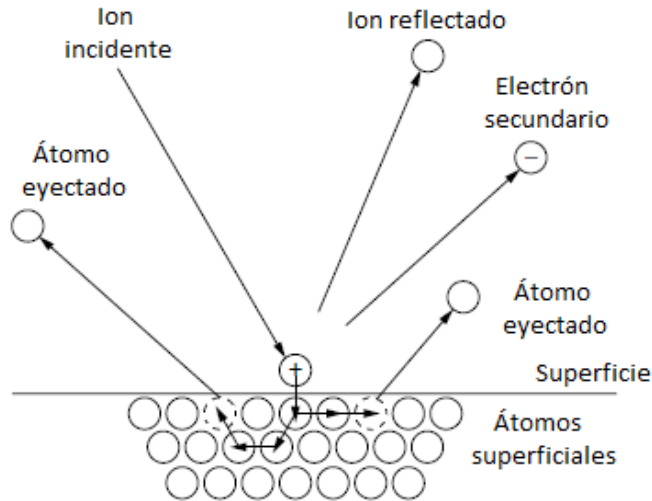


Figura 1.4. Esquema del proceso físico de *sputtering*.<sup>[5]</sup>

Durante la descarga eléctrica el electrodo conectado a la terminal negativa de la fuente de alimentación, llamado cátodo, está formado por el material a evaporar y se denomina *blanco* de *sputtering*. Sobre el blanco se da el bombardeo intenso de iones positivos de la descarga una vez que son acelerados desde el plasma (fig. 1.5). El bombardeo no sólo produce el efecto de pulverización, también expulsa electrones secundarios que son acelerados hacia el plasma. Con la energía suficiente, los electrones producen más iones (por ionización en cascada), chocando con los átomos del gas (Ar). De esta forma se compensa la pérdida de carga por las colisiones de iones sobre los electrodos y paredes de la cámara de vacío. Se dice que la descarga es *automantenida*.



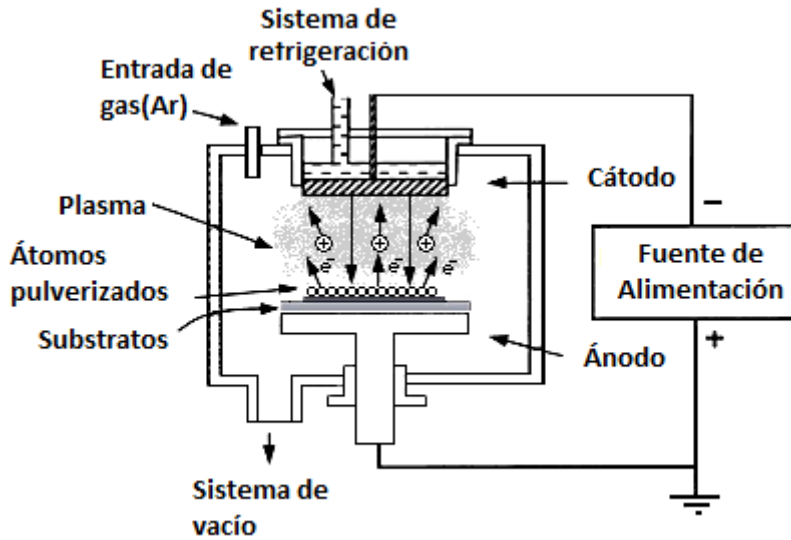


Fig. 1.5. Esquema del proceso de bombardeo en el método de depósito por pulverización catódica.

### 1.2.2 Parámetros de la técnica de *Sputtering*

#### 1) *Rendimiento de Pulverización*

El rendimiento o eficiencia del método de pulverización,  $Y$ , se define como el número de átomos expulsados por cada ion incidente: [6,7]

$$Y = \frac{N_s}{N_i} \quad (1.1)$$

donde  $N_s$  es el número de átomos expulsados y  $N_i$  es el número de iones incidentes. La eficiencia además dependerá de:

- naturaleza del blanco (masa y energía de enlace de los átomos)
- masa y energía del ion incidente
- ángulo de incidencia de los iones

#### 2) *Naturaleza del blanco y del ion incidente*

Al tratarse de colisiones elásticas, la fracción de energía cedida del ion a un átomo del blanco está representada como:

$$E_b / E_i = \frac{4m_i m_b}{(m_i + m_b)^2} \cos^2 \theta \quad (1.2)$$

Esta relación presenta un máximo (como función de  $\theta$ ) cuando  $m_i=m_b$ , siendo  $m_i$  la masa del ion incidente,  $m_b$  la masa de los átomos del blanco,  $E_b$  la energía de los átomos eyectados del blanco y  $E_i$  la energía de los iones incidentes. De este punto surge la idea de utilizar un gas de masa elevada (como Ar y Kr) y dentro del rango de masa atómica de un gran número de materiales (39.95 y 83.80 g/mol, respectivamente).

Además, el mínimo de energía necesaria para provocar la eyección de átomos del blanco es la energía de enlace del átomo superficial más débilmente unido. Dependiendo de la energía que lleven los iones al chocar sobre la superficie del blanco, podrán erosionar, excitar, ionizar, o incluso implantarse en el material.

A partir de este tipo de consideraciones se puede dar una ecuación aproximada que relaciona el rendimiento del proceso de *sputtering* con la naturaleza del blanco y el ion incidente, tal como se muestra en la ecuación (1.3): <sup>[3]</sup>

$$Y = K \frac{m_i m_b}{(m_i + m_b)^2} \left[ \frac{E_i}{E_{enl}} \right] f(m_b/m_i) \quad (1.3)$$

Siendo  $K$  una constante con valor entre 0.1-0.3,  $E_{enl}$  la energía de enlace de los átomos del blanco y  $f(m_b/m_i)$  una función creciente del cociente  $m_b/m_i$  (para  $m_b/m_i=2$ ,  $f \approx 0.3$ ).

### 3) **Energía cinética del ion** <sup>[4,7]</sup>

Como se mencionó, la energía del ion incidente influye en la eficiencia del proceso de *sputtering*. A continuación se explica esta influencia para diferentes rangos de energía.

*a) Bajas energías.* En este intervalo se consideran a los iones con energías de hasta 30-50 eV. Es considerado como el umbral de energía debajo del cual el fenómeno de erosión iónica no ocurre. La eficiencia de pulverización típica a este rango es debajo de  $10^{-2}$  en el orden de energías de los iones de 30-40 eV. A estas energías, en pocos minutos se podría depositar una monocapa o bicapa del material, tomando en cuenta que la erosión es de cerca de  $10^{14}$  átomo/segundo.

*b) Energía de golpe.* Se considera a energías cinéticas incidentes de 40-1000 eV. A estas energías se produce una cascada de colisiones resultando en un átomo superficial, o

cerca de la superficie, eyectado del blanco. Estas energías son las más usadas para las aplicaciones de *sputtering*, teniendo las siguientes particularidades:

- El rendimiento de *sputtering* tiene una dependencia lineal con la energía del ion incidente (Fig. 1.6).
- El mayor rendimiento ocurre cuando hay mayor afinidad entre las masas de las partículas incidentes y del blanco.
- Aumentando el ángulo de incidencia respecto a la normal (al menos 50°) aumenta la eficiencia para la mayoría de los materiales.
- Un incremento del flujo de iones incidentes también tiene una dependencia lineal con el número de átomos eyectados.

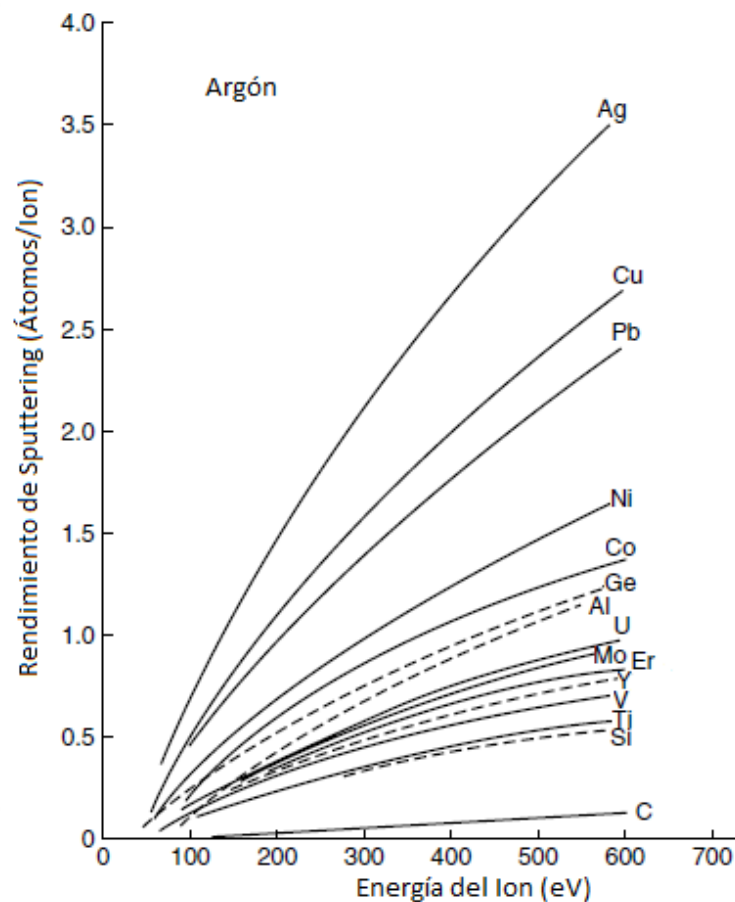


Fig. 1.6. Rendimiento de *sputtering* para algunos materiales como función de la energía de iones de Ar, a un ángulo normal de incidencia. <sup>[5]</sup>

c) **Cascada de colisiones.** Se considera a energías de 1 a 50 keV. Las partículas incidentes tienen la capacidad de romper todos los enlaces ligados del blanco en una región esférica al punto de impacto; sin embargo, las altas energías que se manejan lo hacen poco práctico para aplicaciones industriales.

d) **Implantación a altas energías.** Considerado por encima de los 50 keV; por lo que existe la probabilidad de que no se dé el fenómeno de *sputtering*, pues la energía es depositada lejos de la superficie, donde las partículas que inciden pueden quedar implantadas en la muestra, como consecuencia de las altas energías.

En la tabla 1.2 se muestra el rendimiento del proceso de *sputtering* para algunos materiales comúnmente utilizados para el bombardeo con iones de Ar a algunas energías.

Tabla 1.2. Rendimiento del proceso de *sputtering*, en unidades de átomos eyectados/ion, como función de la energía de iones de Ar para materiales usados frecuentemente. <sup>[4]</sup>

Material	300 eV	500 eV	1000 eV
Ag	1.7	2.5	3.5
Al	0.6	0.9	1.5
Au	1.1	1.7	2.5
B	0.2	0.6	1.1
Be	0.3	0.5	0.9
C	0.1	0.3	0.6
Co	0.7	1	1.7
Cr	0.8	1.1	1.9
Cu	1.5	1.9	2.9
Fe	0.7	1	1.7
Ge	0.56	1	1.5
Hf	0.4	0.6	0.9
Mo	0.3	0.5	0.9
Nb	0.4	0.6	0.9

Ni	0.7	1	1.7
Pb	2.5	3.2	4
Pd	1.5	1.8	2.5
Pt	0.7	1	1.6
Re	0.4	0.6	1
Rh	0.7	1	1.7
Ru	0.7	1	1.7
Si	0.3	0.7	1
Sn	0.6	0.9	1.4
Ta	0.3	0.5	0.9
Ti	0.3	0.5	0.7
V	0.4	0.7	1
W	0.3	0.5	0.9
Zn	3.7	5	7

De la tabla 1.2 se desprende que para los metales se obtiene eficiencias cercanas a 1 y aún mayores. Además, comparando el rendimiento de un ión con energía incidente de 1000 eV sobre un blanco de plata, reparamos que es de 3.5 mientras que en la figura 1.6 el mismo orden de rendimiento lo alcanza para energías de 600 eV. Pone en claro que los parámetros de operación tienen directa dependencia con el rendimiento obtenido, en éste caso se trató del ángulo de incidencia de los iones.

#### 4) **Ángulo de incidencia** <sup>[7]</sup>

El ángulo de incidencia de los iones sobre el blanco también influye en el rendimiento del proceso de *sputtering*. La dependencia de la eficiencia de *sputtering* con el ángulo de incidencia de los iones eyectados se muestra en la figura 1.7, donde se observa un máximo para ángulos entre 60° y 80°; mientras que para el ángulo de incidencia normal a la superficie, el rendimiento decae muy rápido a cero. Esto se debe a la alta probabilidad que tienen los iones energéticos de implantarse dentro del sólido.

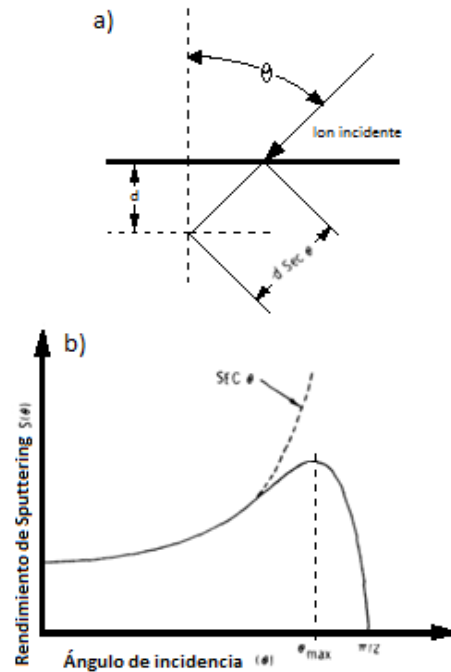


Figura 1. 7. Esquema de la dependencia del rendimiento del proceso de *sputtering* con el ángulo de incidencia del ion, a energía constante. <sup>[7]</sup>

Aunque el ángulo en que llegan los iones a la superficie no se puede controlar, existen ciertos arreglos geométricos del campo magnético externo para establecer una dirección preferente.

### 5) **Energía y dirección de los átomos eyectados** <sup>[3,4]</sup>

La energía de los iones incidentes puede alcanzar una energía cinética entre 100 y 1000eV. Esta energía depende de la diferencia de potencial aplicada entre los electrodos de la fuente de alimentación, considerando que hay una pérdida por el choque de los iones en el mismo gas durante el proceso de *sputtering*. Mientras que se ha observado experimentalmente que la energía de los átomos eyectados se encuentra entre unos cuantos eV y 10 eV, cerca de 10 eV su máximo en una distribución casi Maxwelliana (fig. 1.8).

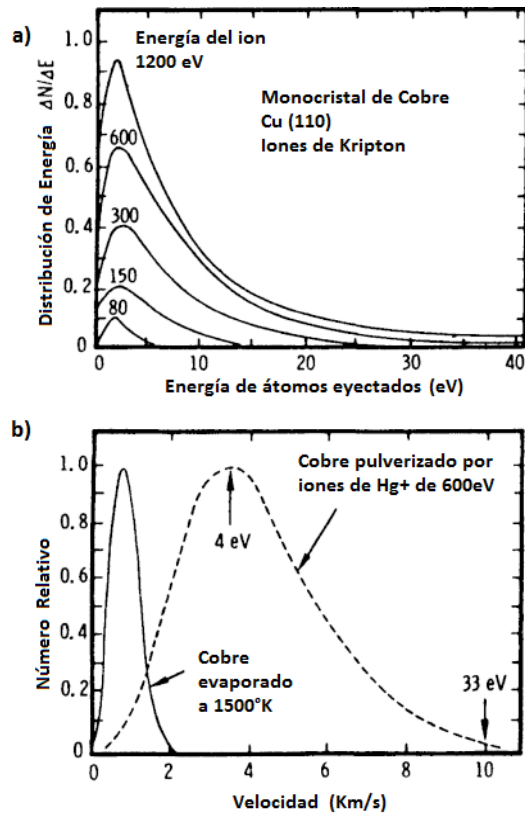


Fig. 1.8. (a) Distribución de energía de *sputtering* para átomos eyectados de Cu por iones de  $Kr^+$  a diferentes energías de bombardeo. (b) Comparación de la distribución de la velocidad de átomos de Cu pulverizados y evaporados. <sup>[7]</sup>

Se observa de la figura 1.8 (b) que la velocidad media de los átomos pulverizados es mayor que los evaporados en un factor  $\geq 10$ ; siendo así el método de *sputtering* más eficiente, refiriéndonos a la velocidad de depósito.

Los átomos que salen expulsados de la superficie del blanco muestran preferencia de viajar hacia el frente, por lo que la distribución de emisión angular para los átomos pulverizados está descrita como una distribución de tipo coseno (fig. 1.9).

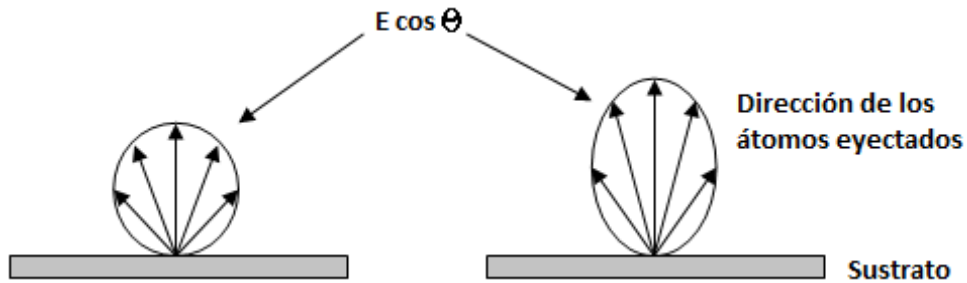


Fig. 1.9. Distribución de emisión para átomos pulverizados.

donde  $E$  es la energía de los átomos eyectados. Es evidente que la probabilidad de que los átomos sean eyectados en una dirección paralela al blanco es nula.

### 1.2.3 Sistemas o fuentes de *Sputtering* <sup>[3-5,7]</sup>

A continuación se mencionan algunos sistemas o fuentes de *sputtering*:

*a) Sputtering de diodo de corriente directa (DC).* Es el arreglo más simple para generar el proceso de *sputtering*, y también el más utilizado. Como se muestra en la figura 1.5, este sistema consta de dos electrodos dentro de un sistema al vacío. Los electrodos se encuentran separados paralelamente, el cátodo actúa como el blanco a pulverizar y sobre el ánodo se coloca el sustrato a recubrir. El potencial aplicado se encuentra en un rango de 1000-3000 V, utilizando gas Ar a una presión que va desde 0.075 a 0.12 torr.

Se presentan una serie de inconvenientes al utilizar esta configuración de depósito como son:

- la presión del gas de trabajo es alta,
- los objetivos se limitan a conductores eléctricos,
- se necesita aplicar voltajes elevados para mantener la descarga,



- los sustratos quedan expuestos a la radiación de alta energía (rayos X) producida por la descarga; dando como resultado el calentamiento del sustrato y daños en la estructura de la capa depositada.

Los siguientes arreglos se utilizan para mejorar el rendimiento del diodo DC.

**b) *Sputtering triodo.*** Este arreglo se obtiene al implementar a la configuración de diodo DC un tercer diodo. El diodo extra consiste en un filamento incandescente para incrementar la emisión de electrones (fuente secundaria de electrones) al plasma y de esta forma reducir la tensión de la descarga. Este arreglo puede producir mayor rango de depósito, miles de angstroms por minuto, a menores presiones y voltajes (0.5-1 mTorr y 50-100V, respectivamente). Mientras que entre los inconvenientes se encuentran la corrosión del filamento y la ampliación del tamaño del cátodo.

**c) *Sputtering de radio frecuencia (RF).*** Este sistema es igual al de diodo DC. La diferencia radica en la fuente de alimentación que ahora es de corriente alterna y es operada a altas frecuencias. La frecuencia común es de 13.56 MHz, aunque se han reportado trabajos en los que operan a 60 u 80 MHz. De esta forma la carga positiva acumulada por el bombardeo de los iones desaparece al invertir la polaridad en cada semiciclo, lo que no sucede en el diodo DC. Por esta razón se pueden pulverizar no sólo materiales conductores, sino también aislantes y semiconductores a una baja presión (5 a 15 mTorr). Entre los inconvenientes más importantes que se presentan en este arreglo es la necesidad de utilizar un blindaje electromagnético para bloquear la radiación de RF; además de la complejidad de operación a corrientes alternas de altas frecuencias y los costos de operación.

**d) *Sputtering de magnetrones.*** Al pretender mejorar las condiciones de las descargas, se aplicó un campo magnético para modificar las trayectorias de las partículas del plasma; así, se consiguió aumentar la corriente de la descarga y con ello la velocidad de depósito

de la película sobre el sustrato. Con la aplicación de un campo magnético débil (unos cuantos gauss) se forma una trampa de electrones. Se crea una corriente de deriva tal que los electrones siguen una trayectoria cerrada sobre la superficie del cátodo. La formación de esta *trayectoria* incrementa el número de colisiones ionizantes por electrón en el plasma. Como resultado de esta técnica tenemos mayor corriente de descarga del plasma, altas velocidades de depósito ( $\sim 1-3\text{nm/s}$ , diez veces más altas que las de diodo DC) con un menor bombardeo de electrones a la superficie del sustrato y de esta forma menor calentamiento.

Existen diferentes diseños del cátodo tipo magnetrón, cada uno se basa en los trazados del *circuito* o pista que siguen los electrones secundarios. Entre los principales encontramos los siguientes:

– **Magnetron plano.** En este diseño un conjunto de imanes se colocan detrás de un objetivo plano. Tienen un arreglo tal que forman una pista en la superficie con caminos serpenteantes muy inusuales o bucles anidados. La erosión del blanco es muy uniforme (tomando como patrón el circuito formado) dando lugar a la uniformidad en la depósito. La uniformidad se puede compensar al mover los imanes que se colocan detrás del cátodo, rotando así la pista sobre la superficie y resultando en una mejor depósito, más uniforme, sin la necesidad de mover la muestra dentro de la cámara de vacío.

– **Magnetron de anillo (o tipo arma).** Este diseño comprende un cátodo circular y un ánodo concéntrico. El ánodo central se utiliza para ajustar el potencial del plasma, así como para eliminar electrones de alta energía no deseados de la descarga; lo que resulta en menor calentamiento de la muestra. Debido al diseño circular, es necesario un movimiento tipo planetario del sustrato para la uniformidad de la depósito.

– **Magnetron cilíndrico.** En esta clase de magnetrones el cátodo tiene forma de un tubo cilíndrico. El campo magnético está orientado a lo largo del eje de este cilindro, mientras que las trayectorias de los electrones son una banda que va alrededor del cilindro. El magnetron cilíndrico es el más utilizado para recubrimiento de cables o fibras que pasan a través del hueco del cátodo.

La figura 1.10 muestra el esquema de los principales diseños del cátodo tipo magnetrón.

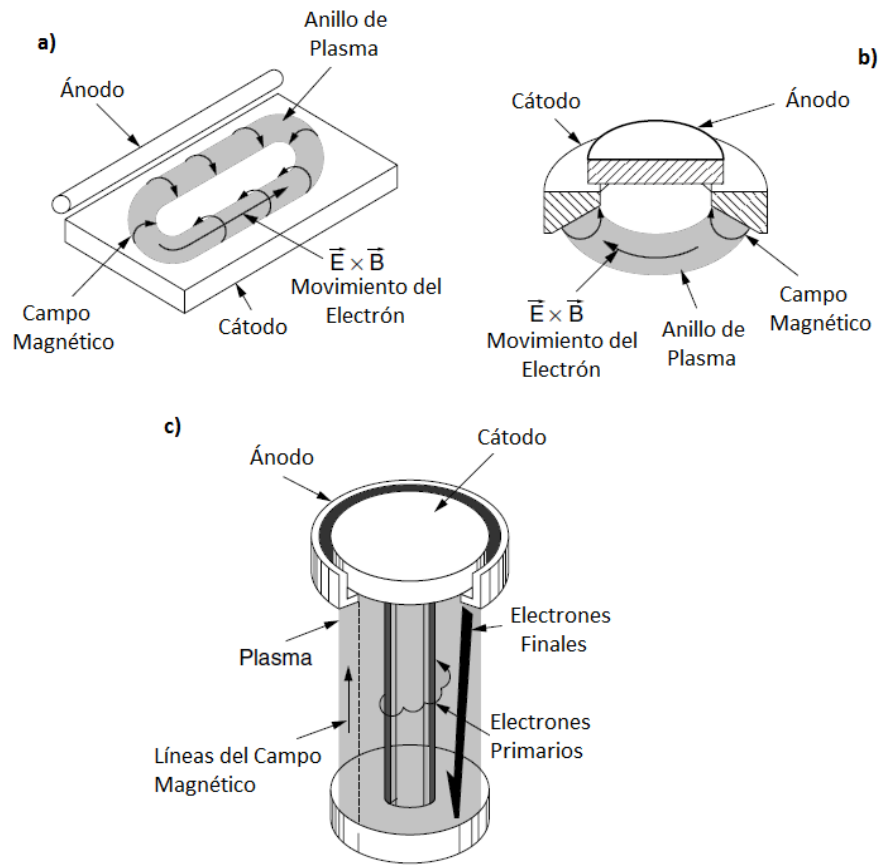


Fig. 1.10. Representaciones esquemáticas para diferentes diseños de cátodo magnetrón.

a) magnetrón plano, b) magnetrón tipo arma o de anillo y c) magnetrón cilíndrico. <sup>[5]</sup>

#### 1.2.4 Ventajas y aplicaciones de *Sputtering*

Ya se ha realizado una descripción de los diferentes métodos de *sputtering* con sus ventajas específicas, ahora veremos un panorama de las ventajas generales más destacadas de este método:

- Capacidad de evaporar materiales de diversa naturaleza, incluyendo los de alto punto de fusión; pudiendo ser metales, aleaciones, materiales dieléctricos, algunos polímeros, etc.
- Depósito sin necesidad de calentar el blanco, además de control en la temperatura del sustrato.
- Alta pureza en los depósitos, además de mantener la composición del blanco.
- Excelente anclaje de la película depositada con la superficie del sustrato.
- Control del espesor del recubrimiento.
- Parámetros de depósito reproducibles; es decir, una vez encontrados los parámetros óptimos, éstos se pueden reproducir teniendo la seguridad de que la calidad del depósito será la misma (por supuesto, depende de la limpieza del sustrato).

Entre las principales aplicaciones del método de *sputtering* encontramos: a) limpieza de superficies, b) grabado y c) depósito de películas delgadas. El proceso es muy utilizado en la formación de semiconductores por el depósito de metales y aleaciones. Dentro de el ámbito de materiales, en el desarrollo de dieléctricos o películas de piezoeléctricos. Este proceso también es altamente utilizado en la producción de recubrimientos duros y protectores de piezas mecánicas basados en nitruros, carburos y boruros de ciertos metales de transición.

### 1.3 REFERENCIAS

- [1] Stuart, R.V., *"Vacuum technology, thin films and sputtering: an introduction"*. Editorial Academic Press, Inc. Primera edición. Abril, 1983. Págs. 138-143.
  
- [2] Espinós, J. *"Aplicaciones Tecnológicas de películas delgadas"*. CSIC-JA-USE- Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja (CICIC). Cuadernos de Divulgación Científica / Encuentros con la Ciencia 2. 2010. Págs. 25-28.
  
- [3] Albella, J. M., *"Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones"*. Biblioteca de Ciencias 11. Editorial Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). 2003.
  
- [4] Seshan, K. *"Handbook of thin-film deposition: processes and technologies. Principles, methods, equipment and applications"*. Noyes Publications, Segunda edición. 2002. Págs. 14-25, 319-348.
  
- [5] Tracton, A. *"Coatings technology handbook"*. Taylor and Francis Group Ed., .Tercera edición. Julio 2005. Págs. 30-1; 30-10.
  
- [6] Rickards-Campbell, J. *"La física de las radiaciones en materia"*. Dirección General de Divulgación de la Ciencia, UNAM, Primera edición. 2001. Págs. 23-1; 23-19.
  
- [7] Bunshah, R. F., *"Deposition Technologies for films and coatings"*. Park Ridge, Noyes Publications, Segunda edición. 1994. Págs. 275-337.

## CAPÍTULO 2

### INTERACCIÓN DE PARTÍCULAS ENERGÉTICAS CON LA MATERIA

Cuando se habla de haces de partículas energéticas (radiación) interactuando con materia ocurren dos eventos importantes: penetración en la materia y depósito de energía. Cuando la radiación penetra en un material, encontrará a su paso electrones y núcleos atómicos. Al ser más abundantes los electrones, las interacciones con ellos serán mucho más abundantes.

#### 2.1 PROCESOS EN LA INTERACCIÓN DE PARTÍCULAS ENERGÉTICAS CON SÓLIDOS

Los procesos que resultan de las interacciones de partículas energéticas con la materia sólida dependen del tipo de radiación y su energía. Pero no sólo el tipo de radiación, sino también las condiciones en que se efectúa y las propiedades del material absorbedor (blanco de radiación).

Dentro de las condiciones de irradiación están la temperatura (que puede afectar las propiedades del sólido), la geometría del proceso, la afluencia de irradiación (la razón de dosis), el sistema en el cuál se lleva a cabo la irradiación (alrededores, vacío, aire, etc). Propiedades del material determinantes en los efectos de la radiación están la composición química, estado físico, pureza, estructura cristalina, homogeneidad, porosidad, conductividad química, estructura de bandas, dimensiones, entre otros.

Tomando en cuenta todos los parámetros que influyen en los efectos de la radiación en la materia, no sólo hay una medida modificable que influya directamente en el efecto resultante de la interacción, pero a continuación se nombran algunos de los efectos físicos que resultan de la interacción de partículas energéticas con un sólido:

- ionización y excitación

- núcleos desplazados de su posición original, y como consecuencia, cambio en la estructura del material
  - erosión de átomos y átomos erosionados redepositados
  - desplazamiento de átomos y cascada de colisiones
  - defectos en la red del sólido e implantación
- Mismos que podemos apreciar en la figura 2.1.

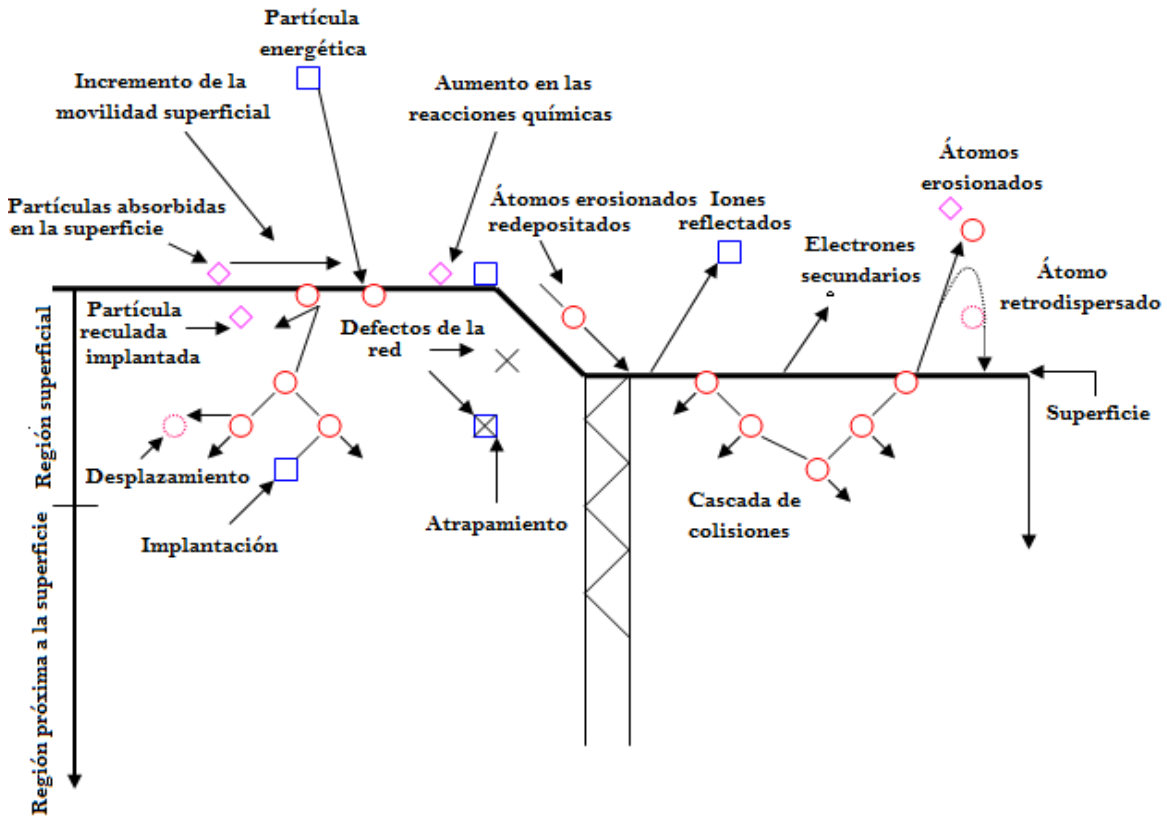


Fig. 2.1. Esquema de la interacción de partículas energéticas con la materia sólida.

Las interacciones directas con los electrones, como ionización y excitación, son los eventos más importantes de las radiaciones sobre la materia, además de desplazamientos atómicos. Puede ocurrir también la eyección de átomos superficiales debido a la transferencia de cantidad de momento que se da a través de una cascada de colisiones, es decir, el fenómeno de Sputtering. Le siguen los procesos en las primeras capas del material, como la interacción directa con los núcleos originando defectos en la red o

desplazamientos. <sup>[1]</sup> Se puede dar la implantación en la superficie de las partículas que inciden o bien las partículas superficiales pueden retroceder para implantarse en la red.

## 2.2 SECCIÓN TRANSVERSAL <sup>[2]</sup>

La probabilidad de que un tipo de interacción en particular se lleve a cabo se cuantifica por medio de la sección transversal de interacción ( $\sigma$ ). La sección transversal es el área efectiva que presentan los iones entrantes en cada punto de interacción y tiene unidades de [ $\text{cm}^2$ ] ó [barns] (1 barn= $10^{-24}\text{cm}^2$ ).

La probabilidad de que una partícula incidente interactúe con una muestra dada, se calcula del producto de la sección transversal por la densidad de átomos por unidad de área ( $dx$ ) de la muestra:

$$P = \sigma dx \quad (2.1)$$

mientras que el número de interacciones ( $N$ ) viene dado por:

$$N = N_1 \sigma dx \quad (2.2)$$

donde  $N_1$  es la densidad atómica del blanco.

## 2.3 PODER DE FRENADO <sup>[1,3]</sup>

La serie de colisiones con los núcleos y electrones que se presentan cuando una partícula energética interactúa con un material (blanco), generan la pérdida de energía de la partícula incidente (proyectil). El poder de frenado se define como la energía perdida por unidad de longitud recorrida,  $dE/dx$ . La tasa de pérdida de energía total puede ser expresada como:

$$\frac{dE}{dx} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_n + \left. \frac{dE}{dx} \right|_e \quad (2.3)$$

donde los subíndices  $n$  y  $e$  denotan las colisiones nucleares y electrónicas, respectivamente. La pérdida significativa de energía proviene de las colisiones con los núcleos.



### 2.3.1 Poder de frenado electrónico

El frenado electrónico se debe a colisiones inelásticas entre el proyectil y los electrones del material. Las trayectorias de este frenado son prácticamente rectas debido a la gran diferencia de masa entre el ion incidente y los electrones (el proyectil se desviará muy poco). Dependiendo de la energía del proyectil, se identifican cuatro regiones para explicar el frenado electrónico; éstas se muestran en la figura 2.2.

La región I corresponde al caso en que la velocidad del proyectil es mucho más pequeña que la de los electrones en el blanco. Experimentalmente se encuentra que en este intervalo el poder de frenado es proporcional a  $v_1$ ; y es a partir de distintos modelos que se han desarrollado varias teorías que predicen tal comportamiento.

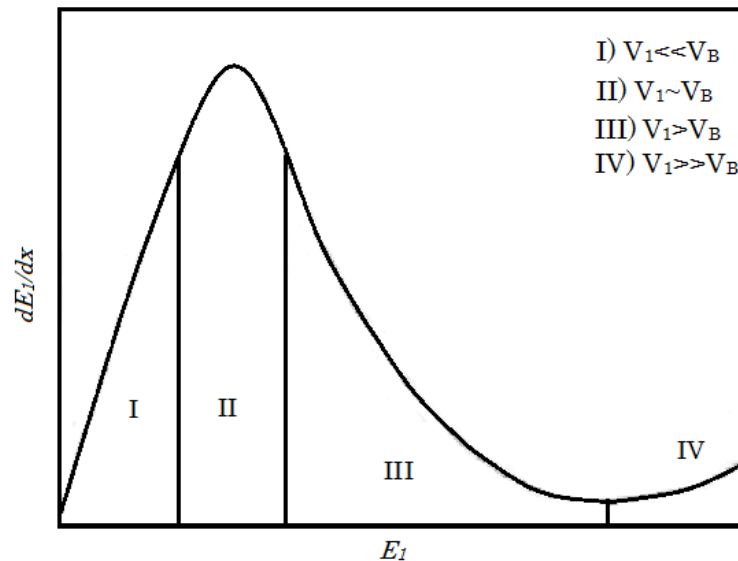


Fig. 2.2. Las cuatro regiones del frenado electrónico.  $V_1$  corresponde a la velocidad del proyectil y  $V_B=2.19 \times 10^8 \text{cm/s}$  a la velocidad de Bohr, correspondiente al orden de las velocidades de los electrones.<sup>[1]</sup>

La región II es de transición y corresponde a velocidades  $v_1$  del orden de la velocidad de los electrones. En este intervalo el poder de frenado es muy sensible a las

teorías y aproximaciones hechas de las regiones I y III. En la última región, la IV, la velocidad del proyectil es tan elevada, que deben tomarse en cuenta tratamientos relativistas para describir el gradual aumento del poder de frenado con la energía.

En la región III, a altas energías no relativistas, una expresión del poder de frenado electrónico es:

$$\left(\frac{dE_1}{dx}\right)_e = \frac{4\pi z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} n_2 B \quad (2.4)$$

donde  $B$  se define como el número de frenado.

El tratamiento cuántico del frenado de Bethe-Bloch expresa a  $B$  como:

$$B = Z_2 \ln\left(\frac{2m_e v_1^2}{\langle I \rangle}\right) \quad (2.5)$$

donde  $\langle I \rangle$  es la energía promedio de ionización,  $n$  es la densidad electrónica del material,  $Z_1$  y  $Z_2$  son los números atómicos del proyectil y el blanco, respectivamente;  $e$  y  $m_e$  la carga y masa del electrón y  $v_1$  la velocidad del proyectil.

### 2.3.2 Poder de frenado nuclear

El frenado nuclear se debe a choques elásticos entre el proyectil y los átomos del blanco. Ya que sus masas son comparables, las trayectorias son muy irregulares. El frenado que se produce durante este tipo de interacción puede provocar daños estructurales en el material.

El frenado nuclear depende de la energía transferida ( $T$ ) a los átomos del blanco moviéndose una distancia  $dx$ :

$$\frac{dE}{dx}\bigg|_n = N \int_{T_{min}}^{T_M} T \frac{d\sigma(E)}{dT} dT \quad (2.6)$$

donde  $T_{min}$  es la energía mínima transferida y es distinta de cero,  $T_M$  es la energía máxima transferida que depende de la energía y la masa del proyectil, además de la masa de los átomos del blanco  $T_M = 4M_1 M_2 E / (M_1 + M_2)^2$ . Mientras que  $d\sigma(E)/dT$  es la sección transversal diferencial de transferencia de energía.

## 2.4 TRAYECTORIA Y ALCANCE DE LOS IONES <sup>[1,4]</sup>

Como ya se analizó, cuando un proyectil (ion) con energía  $E_0$  penetra en un material, sufre un frenado electrónico y uno nuclear, para finalmente detenerse y quedar implantado dentro de éste. En el trayecto, y cuando su velocidad es alta, sufre desviaciones ligeras como consecuencia del frenado electrónico, y cuando su velocidad disminuye, puede sufrir desviaciones drásticas debidas al frenado nuclear. Por esta razón su trayectoria es intrincada y tridimensional.

### 2.4.1 Alcance

El alcance lineal  $R_L [cm]$  es la distancia total recorrida sobre la trayectoria, desde que el ion penetra en el material hasta que se detiene. Es directamente proporcional a la energía  $E_0$  con la que incide el ion.

$$R_L(E_0) = \int_{E_0}^0 \left[ -\frac{dE_1}{dx} \right]^{-1} dE_1 \quad (2.7)$$

De la ecuación (2.7) observamos que el alcance lineal depende del poder de frenado total.

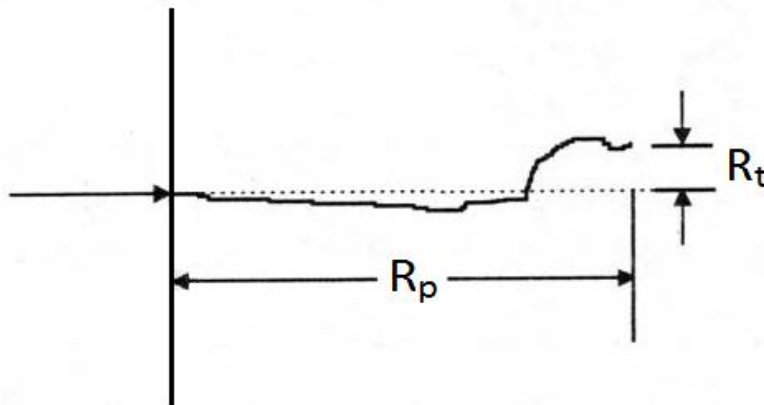


Fig. 2.3. Trayectoria típica de un ion pesado en un material.  $R_t$  es el alcance transversal y  $R_p$  es el alcance proyectado.<sup>[1]</sup>

El alcance proyectado  $R_p$  y el transversal  $R_t$  son las proyecciones de  $R_L$ , en la dirección que viaja el ion incidente y en la dirección perpendicular a su dirección,

respectivamente.  $R_p$  es la cantidad más relevante en la implantación de iones, pues representa la profundidad a la que el ion se detiene.

Debido a la aleatoriedad del proceso de frenado, los proyectiles presentan una distribución de alcances lineales alrededor del alcance lineal promedio. Idealmente esta distribución es del tipo Gaussiana, aunque dependerá también de todas las cantidades involucradas.

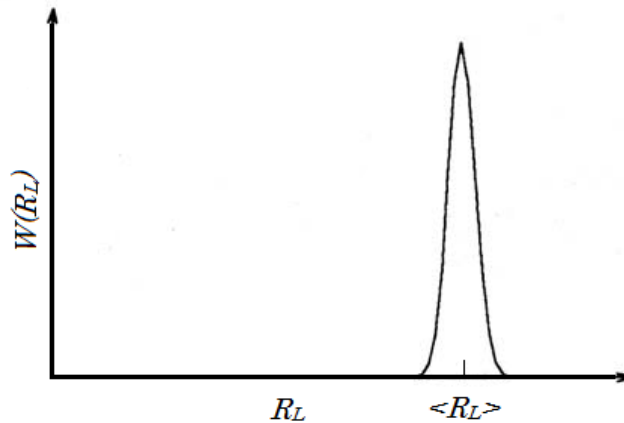


Fig. 2.4. Distribución idealizada de alcances lineales de iones en sólidos.

### 2.4.2 Esparcimiento de la energía

Cuando un haz de iones penetra en un material, el frenado está acompañado de la propagación de la energía del haz. A este proceso se le llama esparcimiento de la energía, y se debe a las fluctuaciones estadísticas en el número de procesos durante la colisión.

La magnitud del esparcimiento de la energía depende de las mismas cantidades que el poder de frenado: energía incidente, números atómicos del proyectil y del blanco, etc. Cuando los iones llegan a cierta profundidad, la distribución de energías tiene una distribución de tipo Gaussiana, del tipo de la figura 2.4.

## 2.5 IMPLANTACIÓN IÓNICA <sup>[2,3]</sup>

La implantación iónica consiste en irradiar una muestra, particularmente con iones pesados, con la energía suficiente para penetrar más allá de las capas superficiales. De esta forma puede ser modificada la estructura y la composición de las capas superficiales o internas de la muestra. La implantación utilizada para la modificación controlada de las propiedades de un material tiene dos usos principales:

- como herramienta metalúrgica para estudiar mecanismos básicos en áreas como corrosión acuosa, oxidación a altas temperaturas, y fenómenos metalúrgicos (como captura de impurezas)
- como un medio de modificar a conveniencia las propiedades mecánicas, químicas, eléctricas, ópticas y estructurales de los materiales.

El proceso físico que ocurre durante la implantación es que los iones que tienen carga positiva (como las partículas alfa y otros iones pesados como  $\text{Si}^{+2}$ ) al penetrar en la materia producen ionización. Esto ocurre porque atraen eléctricamente a los electrones cercanos. En cada ionización pierden energía frenándose gradualmente hasta llegar al reposo. Antes de detenerse completamente atrapan electrones del material, por lo que al final quedan como átomos extraños en el material, como se aprecia en la figura 2.1.

### 2.5.1 Implantador iónico <sup>[5]</sup>

Experimentalmente, la implantación se realiza mediante un implantador. La figura 2.5 muestra un esquema general de un implantador iónico.

La aceleración se lleva a cabo bajo la acción de un campo electrostático (tensión) dentro de una cámara al vacío. En un extremo se encuentra la fuente de iones y en el otro la cámara con el blanco objeto de implantación. En la práctica se trabaja con energías de decenas y hasta cientos de keV. Para obtener la modificación de las capas superficiales de un material del orden de angstroms (Å), necesitaríamos una afluencia que puede alcanzar

el orden de  $10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup> para aplicaciones en metales, disminuyendo para aplicaciones en semiconductores y dieléctricos; y una densidad de corriente cercana a  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

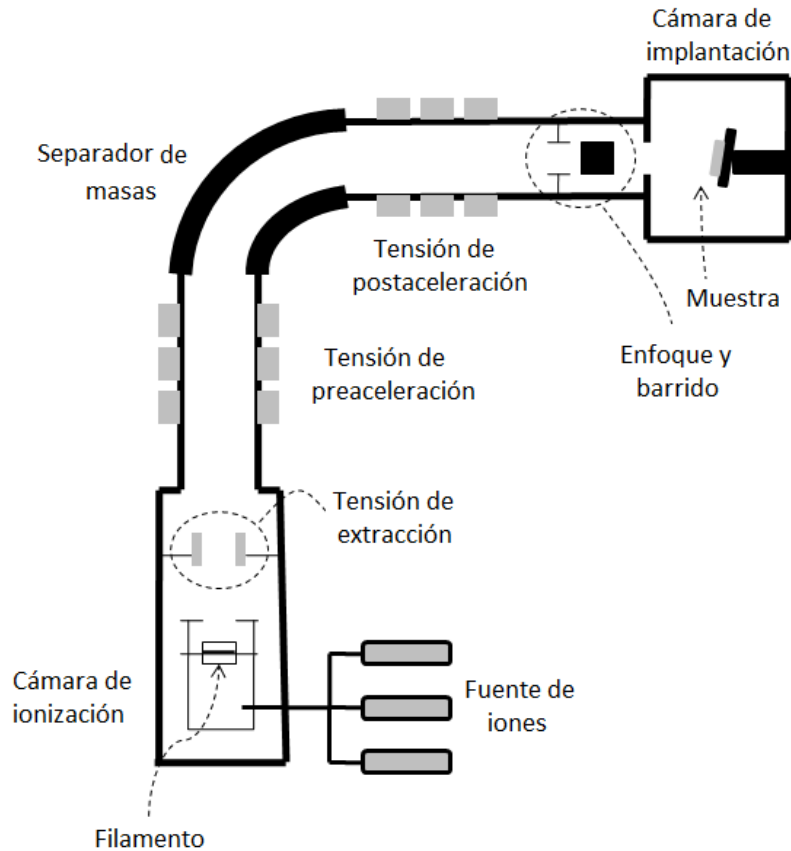


Fig. 2.5. Esquema de un implantador de iones.

## 2.6 RETRODISPERSIÓN DE RUTHERFORD

La retrodispersión de Rutherford, RBS por sus siglas en inglés (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), es una técnica analítica de origen nuclear. El principio físico de esta técnica, ilustrado en la figura 2.6, consiste en hacer incidir un haz de iones ligeros y monoenergéticos sobre un blanco que se desea analizar. Los iones retrodispersados como resultado de la interacción, son detectados y analizados, obteniéndose de esta manera la composición elemental y la distribución de los átomos en el material.

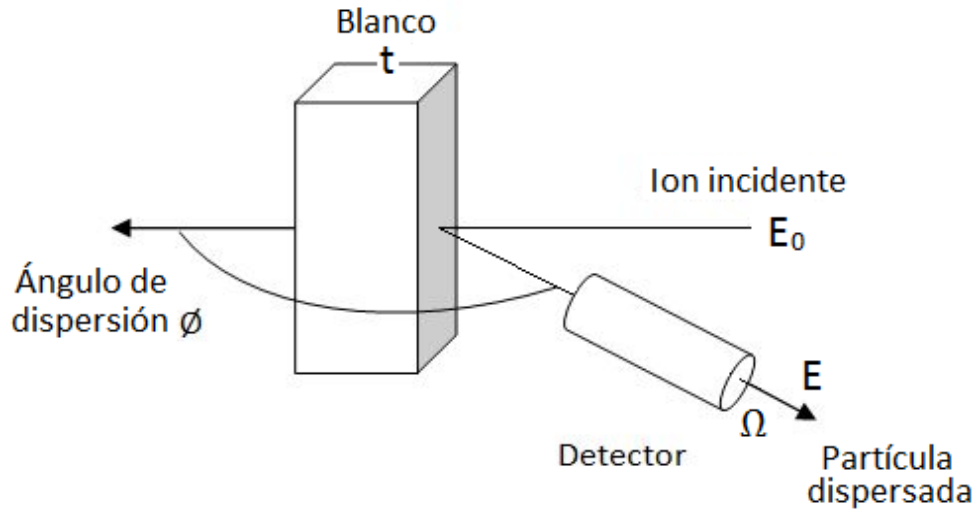


Fig. 2.6. Geometría experimental del proceso RBS.

### 2.6.1 Factor cinemático de dispersión

Cuando un haz de iones incide sobre un blanco, gran parte de los iones se quedan implantados dentro del material; mientras que un porcentaje de estos sufre una colisión elástica con los núcleos de los átomos constituyentes, tal como se observa en la siguiente figura:

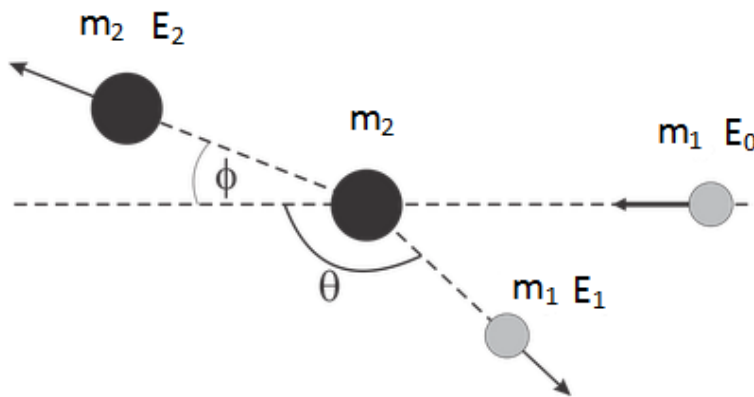


Fig. 2.7. Esquema de una colisión elástica entre una partícula incidente con masa  $m_1$  y con energía  $E_0$ , y una partícula inicialmente en reposo con masa  $m_2$ .

Las partículas que son dispersadas por la colisión, a un ángulo  $\theta$  respecto a la normal, sufren una pérdida de energía, tal como se muestra a continuación:

$$E_1 = kE_0 \quad (2.8)$$

donde  $E_0$  y  $E_1$  son la energía del ion incidente y el dispersado, respectivamente.  $k$  representa el factor cinemático de dispersión y está dado por:

$$k = \left( \frac{m_1 \cos \theta \pm \sqrt{m_2^2 - m_1^2 (\sin \theta)^2}}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (2.9)$$

El factor cinemático depende del ángulo de dispersión  $\theta$  y de las masas del proyectil  $m_1$ , y de los átomos del blanco  $m_2$ . Mientras se conozcan  $m_1$ ,  $E_0$  y  $\theta$ , puede ser determinada  $m_2$ , y de esta forma el elemento del blanco es identificado.

### 2.6.2 Sección transversal de retrodispersión <sup>[4,6]</sup>

La sección transversal diferencial promedio,  $\sigma(\theta, E)$ , para la dispersión de partículas con energía incidente  $E$ , está definida como:

$$\sigma(\theta, E) \equiv \left( \frac{1}{Nt} \right) \frac{dQ(E)}{Q} \frac{1}{\Omega(\theta)} \quad (2.10)$$

donde  $Nt$  es el número de átomos en el blanco por unidad de área y  $[dQ(E)]/Q$  es la fracción de partículas incidentes dispersadas dentro del ángulo sólido  $\Omega(\theta)$  centrado en el ángulo de dispersión  $\theta$ .

Si se considera que la única fuerza que sienten los núcleos es la de Coulomb, la *sección transversal de Retrodispersión de Rutherford* dada en el sistema de laboratorio, está dada por la siguiente aproximación:

$$\sigma_R(E, \theta) \cong 0.02073 \left( \frac{z_1 z_2}{4E} \right)^2 \left[ \text{sen}^{-4} \left( \frac{\theta}{2} \right) - 2 \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^2 \right] \quad (2.11)$$

con  $E$  en [MeV], y  $\sigma_R$  en [b/sr] (sr = 1 estereorradián). De la relación (2.11) se puede observar que al ser la sección eficaz dependiente de  $Z_1^2$ , la técnica RBS es más sensible a los elementos pesados que a los ligeros.<sup>[7]</sup>

El número de partículas dispersadas medidas por el detector se relaciona con la concentración de un elemento en el blanco; mientras que las diferencias de energía en los espectros RBS se pueden utilizar para identificar profundidades de dispersión, y por lo tanto proporcionan un perfil de profundidad de los constituyentes del blanco.<sup>[2]</sup> De esta



manera, es posible obtener un perfil de concentración de los elementos que constituyen el blanco.

### 2.6.3 Rendimiento Relativo

Si imaginamos una muestra formada por una monocapa de espesor y compuesta por diferentes átomos, el espectro RBS consiste en una serie de picos agudos localizados en la energía de retrodispersión de cada elemento. La ecuación 2.8 nos da la relación entre pérdida de energía y el número de masa para la dispersión elástica. También se presentan colisiones inelásticas por la excitación de estados electrónicos, por lo que los picos se ensanchan ( $\sim 200\text{eV}$ ) y se desplazan ( $\sim 50\text{eV}$ ) a energías menores; pero estos efectos no se aprecian por el detector, pues la resolución de éstos es del orden de  $15\text{keV}$ .<sup>[7]</sup>

Las partículas dispersadas por la muestra se detectan a un ángulo de retroceso próximo a  $180^\circ$ , medido con respecto a la dirección del haz incidente. La técnica RBS posee una alta sensibilidad para elementos que van desde el aluminio hasta el uranio.

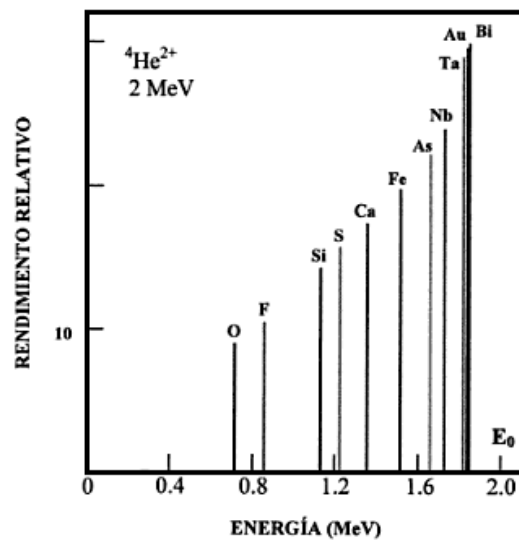


Fig. 2.8. Rendimiento relativo y energía de las partículas retrodispersadas para diferentes átomos del blanco, al ser irradiados con partículas alfa.

La figura 2.8 muestra el rendimiento relativo de partículas alfa de 2 MeV retrodispersadas por diferentes átomos localizados en la superficie, y la energía de dichas partículas después del retroceso. Se observa que la técnica es más sensible para elementos pesados, aunque la resolución en masa disminuye conforme aumenta la masa atómica.<sup>[7]</sup>

#### 2.6.4 Configuración experimental de RBS

El dispositivo experimental para la técnica de RBS se aprecia en la figura 2.9. Consta de una fuente de iones, en este caso un acelerador que provee un haz de iones (generalmente de partículas alfa) colimados y monoenergéticos, con una energía  $E_0$ . El haz se hace incidir sobre un blanco que se encuentra en una cámara de dispersión, la cual debe encontrarse al vacío. Las partículas que sean retrodispersadas llegarán a un detector, que forma un ángulo con el blanco, el cual se encuentra conectado a un preamplificador, que a su vez envía la señal a un amplificador y éste último transfiere la señal a un analizador multicanal.

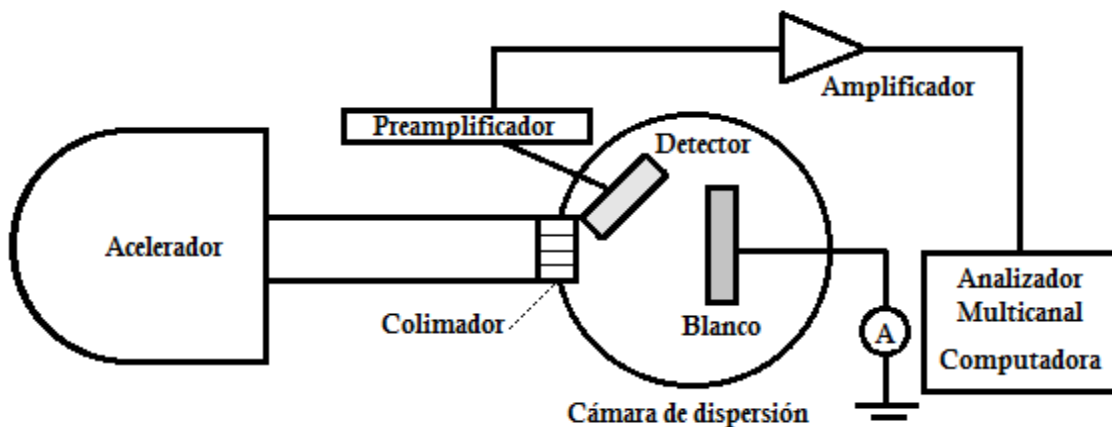


Fig. 2.9. Configuración experimental para análisis mediante RBS.

La finalidad del analizador multicanal consiste en clasificar los pulsos de entrada (cuentas de las partículas que inciden en el detector) según su amplitud en diferentes categorías, llamadas canales. El analizador se encuentra conectado a una computadora

por lo que podemos observar un espectro donde el número de canal tiene una relación lineal con la energía de la partícula retrodispersada.

### 2.6.5 Espectros RBS <sup>[2,4]</sup>

#### *ANÁLISIS RBS DE BLANCOS GRUESOS*

Cuando se trata de un blanco monoelemental, algunos de los iones que inciden con energía  $E_0$  serán retrodispersados en superficie, a una energía  $KE_0$  (ec. 2.8). Pero consideremos también que una parte de los iones logran entrar en el material, perdiendo energía hasta que algunos quedan implantados y otros son retrodispersados a una profundidad  $X$ , con energía  $KE$ . Posteriormente van perdiendo energía, en su trayectoria de salida, mientras siguen atravesando el material para finalmente salir con una energía  $E_1$  (donde  $E_1 < E < E_0$ ). A la salida del material, el detector registra energías  $E_1$  y menores por lo que se genera un escalón en el espectro obtenido. En los espectros RBS, el valor más alto de la energía de la señal corresponde a la retrodispersión de los iones en superficie, por lo que de acuerdo a la ecuación (2.8) este valor indicará de qué elemento se trata, mientras que los demás valores en energía nos dan el valor de la profundidad del elemento en la muestra.

Cuando el blanco no es monoelemental, los elementos más pesados que lo constituyen se localizan a energías mayores de retrodispersión, pues la pérdida de energía de los proyectiles es menor; por lo que las señales, o escalones, de elementos más pesados, se observarán hacia la derecha del espectro RBS. Este comportamiento se aprecia en la figura 2.11, que representa el espectro RBS de un blanco grueso compuesto por una aleación de oro-plata-cobre.

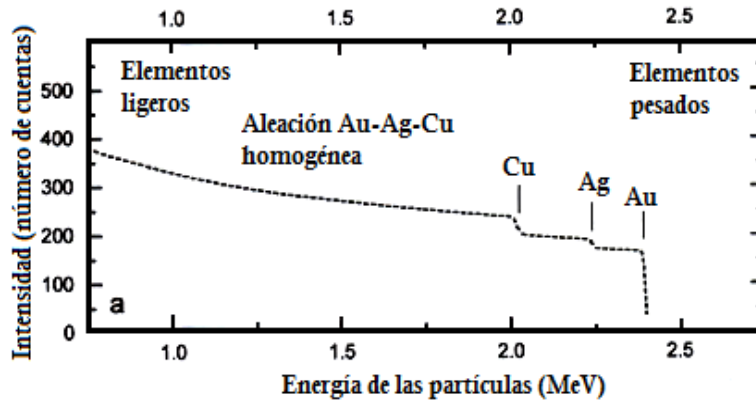


Fig. 2.11. Espectro RBS de una aleación homogénea 60% Au, 10% Ag, 30% Cu, irradiada con iones de  $\text{He}^{2+}$  a 2.6 MeV.

Mientras menor es la energía del ion, de acuerdo a la ecuación (2.11), mayor es la probabilidad de colisionar con átomos del blanco, por lo que el número de iones retrodispersados aumenta y como consecuencia, el número de cuentas registradas se incrementa.

#### ANÁLISIS RBS DE PELICULAS DELGADAS

Tratándose ahora de una película delgada sobre un sustrato, los proyectiles llegan primero a la película registrándose conteos como picos. El ancho del pico nos dará el correspondiente espesor de la película, mientras que la altura de éste nos proporcionará la concentración del elemento en el material.

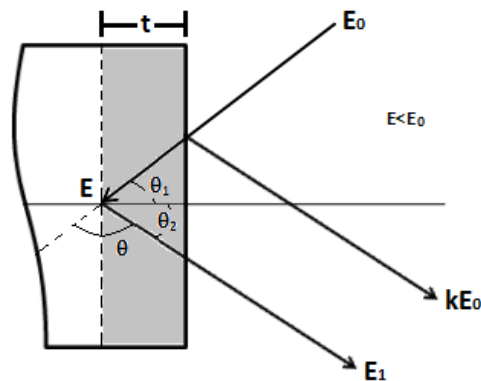


Fig. 2.12. Diagrama del análisis del espesor de una película delgada sobre un sustrato.

El espesor  $t$  viene dado por:

$$kE_0 - E_1 = \Delta E = [s]t \quad (2.12)$$

donde  $[s]$  es el factor de pérdida de energía y está relacionado como:

$$[s] = \frac{k}{|\cos\theta_1|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{|\cos\theta_2|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{kE_0} \quad (2.13)$$

De la ecuación (2.13) notemos que el factor de pérdida de energía depende del factor cinemático de dispersión, el ángulo de dispersión, así como el poder de frenado del proyectil en cada elemento que compone el material.

La figura 2.13 muestra una película delgada de ZnO crecida sobre un sustrato de Si. La parte del escalón de la izquierda muestra el conteo para el sustrato, hecho con un análisis similar al de RBS de blancos gruesos. El pico mayor es el correspondiente al Zn de la película delgada, mientras que el del O se encuentra localizado hacia energías más bajas, al ser más ligero que el Zn o el Si.

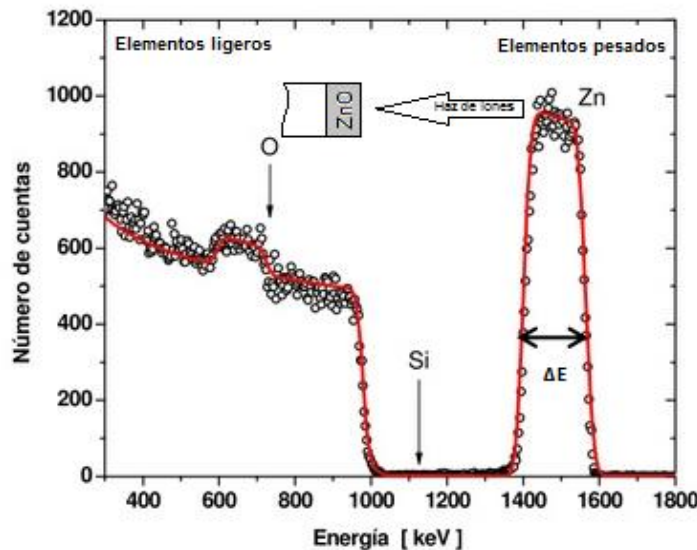


Fig. 2.13. Espectro RBS para una película delgada de ZnO en un sustrato de Si.

## 2.7 REFERENCIAS

- [1] Rickards-Campbell, J. *“La física de las radiaciones en materia”*. Dirección General de Divulgación de la Ciencia, UNAM, Primera edición. 2001. Págs. 23-1; 23-19.
- [2] Bird, J., Williams, J. *“Ion Beams for Materials Analysis”*. Academic Press Australia, Primera edición. 1989. Págs. 3-45, 103-148.
- [3] Nastasi, M., Mayer, J., Hirvonen, J. *“Ion-solid interactions: fundamentals and applications”*, Cambridge University Press, Solid State, Science Series, Primera edición. 1996. Págs. 90-100, 408-410.
- [4] Tesmer, J., Nastasi, M. *“Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis”*, Materials Research Society. 1995. Págs. 231-300.
- [5] Fonseca, A. *“La implantación de iones”*, Revista Cubana de Física, Vol. 4, Núm. 3. 1984. Págs. 87-98.
- [6] Mayer, M. *“Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)”*, Workshop on Nuclear Data for Science and Technology: Materials Analysis, Trieste. Mayo 2003. Págs. 59-64,
- [7] Albella, J. M., *“Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones”*. Biblioteca de Ciencias 11. Editorial Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). 2003.

# CAPÍTULO 3

## TÉCNICAS DE ANÁLISIS: MICROSCOPIAS DE BARRIDO ELECTRÓNICO Y DE FUERZA ATÓMICA

### 3.1 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (*SEM*) <sup>[1,2]</sup>

La microscopía de barrido electrónico es una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de la microestructura de objetos sólidos. El principio básico de operación consiste en hacer chocar un haz de electrones sobre la superficie de un material. El haz interactúa con los núcleos y electrones de la muestra. Entre los resultados de la interacción obtenemos electrones de diferentes energías, rayos X, calor y luz. Muchos de estos productos secundarios son utilizados para producir las imágenes y la información adicional de la muestra.

Las interacciones de los electrones incidentes y los átomos de la muestra pueden ser de tipo elásticas o inelásticas:

- elásticas entre los electrones incidentes y los núcleos de los átomos de la muestra; lo cual genera un gran ángulo de deflexión y poca pérdida de energía del electrón incidente.
- Inelásticas entre electrones incidentes y electrones orbitales de los átomos de la muestra; generando un ángulo pequeño de deflexión pero mucha pérdida de energía del electrón incidente.

En la figura 3.1 se muestra el volumen en el que las interacciones son más propensas a ocurrir. Se observa que el volumen de interacción es directamente proporcional con el voltaje de aceleración e inversamente con el número atómico de la muestra.

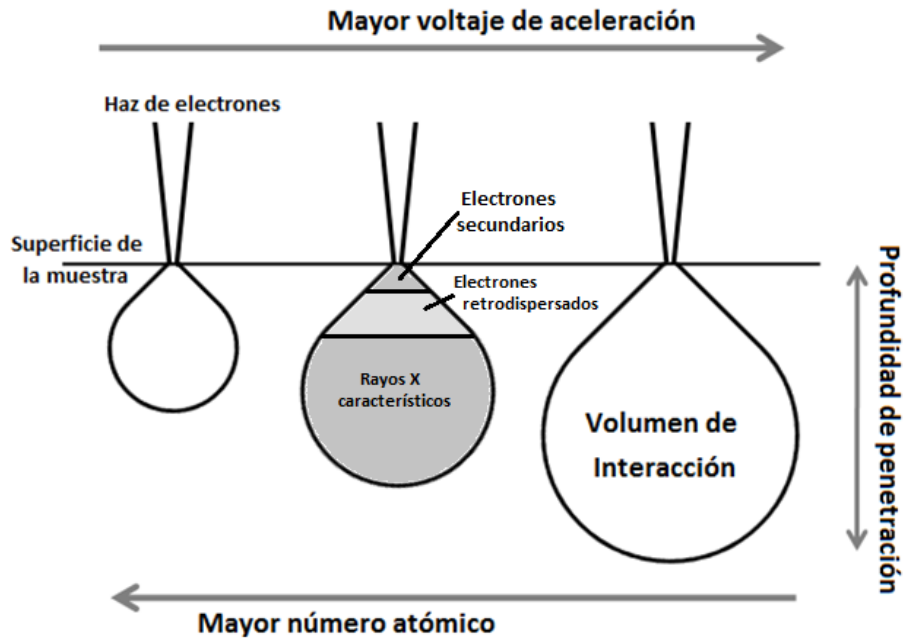


Fig. 3.1. Volumen de interacción de una haz de electrones en el interior de una muestra. Se observa la dependencia del volumen con el voltaje de aceleración y el número atómico de la muestra; así como la profundidad de escape de los electrones secundarios y retrodispersados.

### 3.1.1 Funcionamiento del microscopio de barrido electrónico <sup>[2]</sup>

El microscopio de barrido electrónico (SEM por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*) cuenta con un mayor poder de amplificación, ya que puede ampliar miles de veces más que un microscopio óptico, obteniendo mayor información en la imagen conseguida.

Un diagrama básico de SEM se muestra en la figura 3.2. Un cañón de electrones (filamento) produce un haz que es atraído por el ánodo. El haz es condensado gracias a unas lentes (condensadoras), y enfocado como un punto muy fino sobre la muestra por las lentes objetivas.



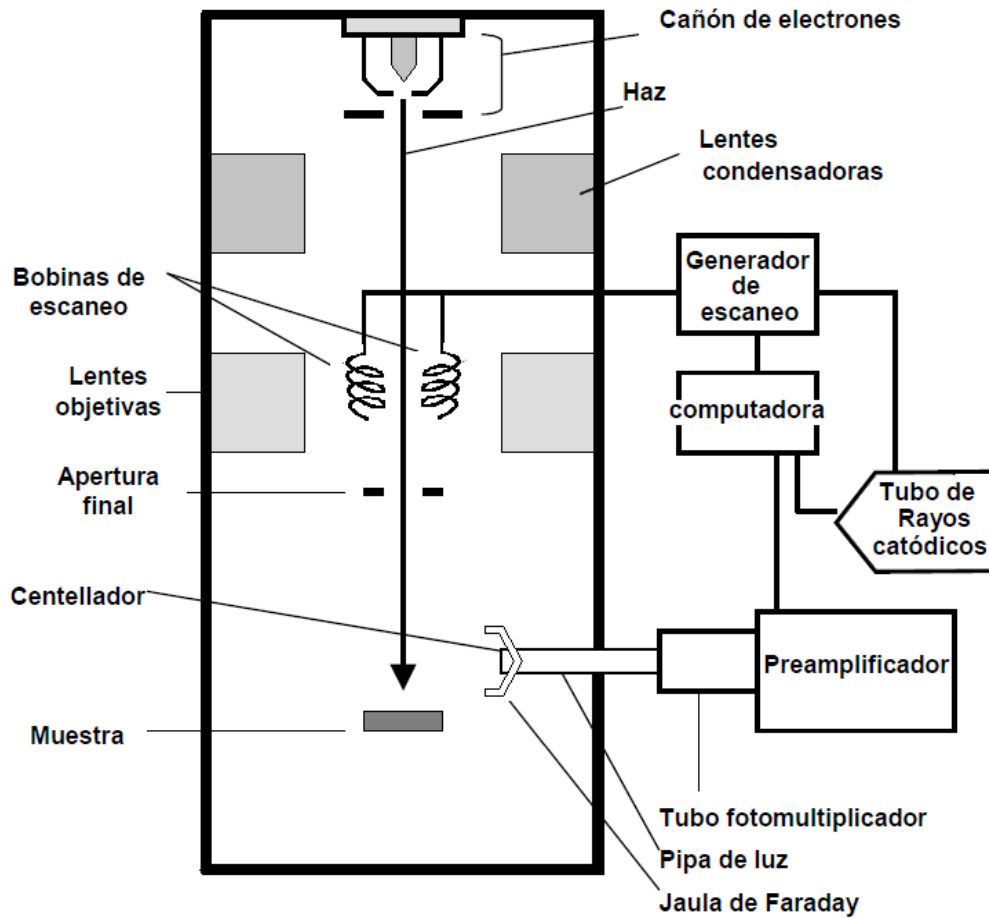


Fig. 3.2. Esquema de un microscopio de barrido electrónico (SEM).<sup>[2]</sup>

Cuando el haz de electrones golpea la muestra, una de las interacciones inelásticas de mayor importancia para SEM es la que produce electrones secundarios y retrodispersados. Por la poca energía, los electrones secundarios (3-5 eV) son fácilmente atraídos a una jaula de Faraday, y una porción de todos los electrones secundarios emitidos de la muestra son detectados.

### DETECCIÓN

El detector tiene una jaula de Faraday que atrae a los electrones secundarios de baja energía. Una vez dentro de la jaula, los electrones son acelerados por la carga positiva de 12,000 V aplicados a un centellador que actúa como un colector. Cuando los electrones secundarios chocan con el centellador, son convertidos en un fotón de luz. Los impulsos

de luz son transmitidos a través de una fibra óptica. Al salir de la fibra óptica, el fotón entra a un tubo fotomultiplicador donde golpea al primer electrodo, emitiendo electrones. Los electrones rebotan entre una serie de placas cargadas dentro del tubo; en cada rebote el número de electrones es multiplicado a manera de cascada. A la salida del fotomultiplicador la señal es amplificada por el preamplificador.

La imagen obtenida por SEM consiste en miles de puntos de diversas intensidades, en la cara de un tubo de rayos catódicos, que corresponden a la topografía de la muestra. Los electrones retrodispersados entregan una imagen de la profundidad mientras que los secundarios de la superficie (en condiciones óptimas puede ser de 15nm y 4nm de resolución respectivamente).

La muestra que se analiza por medio de SEM debe de ser conductora, por lo que si no lo es, ésta se debe preparar con un recubrimiento metálico antes de realizar el análisis. Cuando alguna porción de la muestra es no-conductora, hay acumulación de carga negativa por el haz de electrones. Esta acumulación de carga sobre la muestra puede deflectar electrones secundarios emitidos, produciendo cambios repentinos en el nivel de la señal de los electrones secundarios. Los cambios en la señal llegan a producir líneas en la imagen de la pantalla, contrastes anormales, imagen rota que parece como si estuviera dividida, entre otros problemas.

### **3.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)**

La técnica de *Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, Atomic Force Microscopy)*, pertenece a un grupo de técnicas microscópicas llamadas *Microscopías de Sonda de Barrido (SPM, Scanning Probe Microscopy)*<sup>[3]</sup> que tienen la peculiaridad de realizar un escáner con sondas o puntas sobre la superficie de la muestra, obteniendo así imágenes en 2D y 3D. Entre otras técnicas microscópicas que también pertenecen a ese grupo están la microscopía de efecto túnel (STM), la de fuerza lateral (LFM), la de fuerza magnética (MFM), la de fuerza eléctrica (EFM), etc.

El microscopio de fuerza atómica apareció en 1986 (Binnig y col.) y ha sido muy importante para la caracterización de la microestructura de materiales. Trabaja en tres formas de operación: contacto, no contacto y *tapping mode* (contacto intermitente), para obtener la topografía de la superficie de la muestra. Aunque también determina propiedades físicas de los materiales analizados, como son viscoelasticidad, fuerza eléctrica y magnética, entre otros. [4]

### 3.2.1 Principio físico de operación de AFM [3,4]

Todas las técnicas microscópicas de sonda de barrido tienen el mismo principio físico de operación. Están basadas en cinco elementos fundamentales: una punta, escáner mediante un sistema de nanodesplazamiento y acercamiento punta/muestra, detector, sistema de control electrónico y la muestra, como se observa en la siguiente figura.

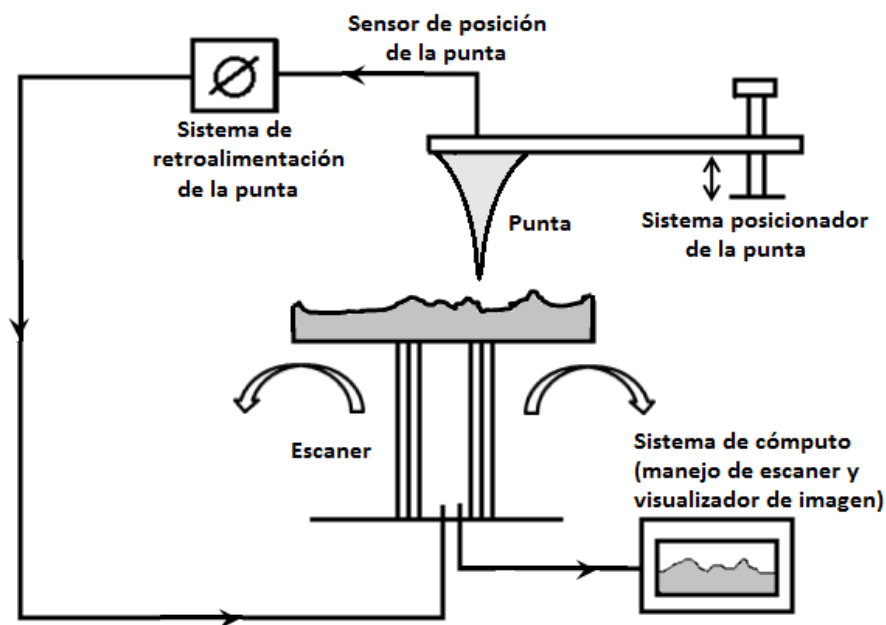


Fig. 3.3. Diagrama general de un sistema SPM. [4]

El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta que tiene un radio de curvatura de entre 20 a 60 nm, existen más finas pues el tamaño a utilizar depende de la superficie a estudiar. La punta se localiza al final de una barra voladiza o cantilever que se curva por las fuerzas (la fuerza de Van der Waals es la más común) entre la punta y la muestra. Los desplazamientos se realizan gracias a cerámicas piezoeléctricas que aseguran el movimiento de la muestra bajo la punta en los tres ejes.

Se hace incidir un haz de luz láser sobre el cantiléver, el cual al tener una película metálica (el metal más utilizado por costos es el aluminio, aunque también las hay de plata, cromo y oro) actúa como espejo. El movimiento de la punta causa una desviación del haz reflejado, a su vez detectado por un fotodiodo que mide la variación en la corriente, obteniendo un mapa topográfico (fig. 3.4).

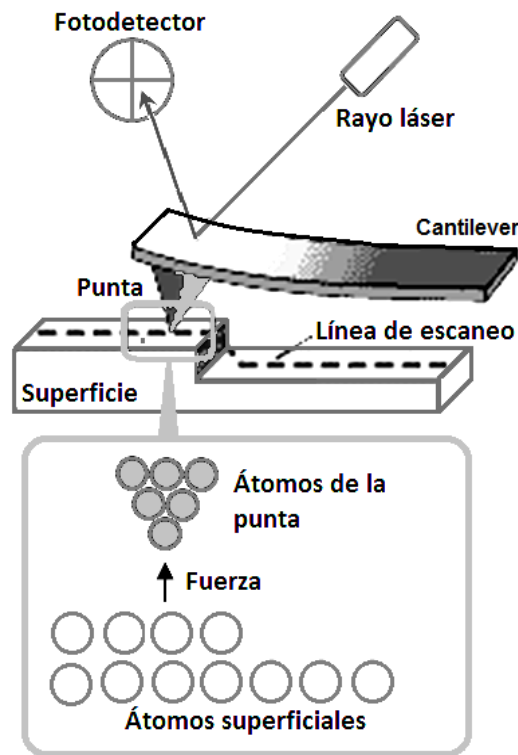


Fig. 3.4. Esquema del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica.

### 3.2.2. Modos de operación de AFM

Entre los modos de operar de AFM se encuentran: contacto, no-contacto y contacto intermitente.

#### ***AFM DE CONTACTO***

Durante este modo de operación, la punta siempre permanece en contacto físico suave con la muestra. Conforme la punta barre la superficie, la fuerza de contacto origina la flexión del cantiléver, de modo que éste se adapta a la superficie topográfica de la muestra.

Entre las ventajas y desventajas de utilizar este modo de operación encontramos:

- Amplia gama de muestras que se pueden analizar.
- Como resultado del contacto entre la punta y la muestra, puede haber modificación de la superficie o arrastre de partículas, por lo que la técnica puede ser afectar los resultados obtenidos.
- Por otro lado, la punta también se podría dañar durante el proceso de escaneado.

Esta es la técnica más utilizada por la alta resolución que presenta en comparación con los demás modos de operación, además de que se pueden realizar medidas de elasticidad.

#### ***AFM DE NO-CONTACTO***

Esta técnica es mayormente utilizada para superficies que no resistan el contacto continuo, pues no existe contacto entre la punta y la muestra.

El cantiléver se excita cerca de su frecuencia de resonancia de modo que vibre cerca de la superficie de la muestra sin llegar a tocarla, en condiciones óptimas ésta distancia llega a estar comprendida entre 10 y 100 Å y frecuencias de 100-400 kHz. Conforme se acerca la punta a la superficie se detectan cambios en la frecuencia de resonancia o amplitud. Al no existir contacto directo con la muestra, la oscilación se puede ver detenida por agua/contaminantes, o incluso se pueden confundir con la topografía de la muestra.

Las ventajas de utilizar este modo de operación, es que no existe ni modificación o contaminación de la muestra originados por transporte de la punta. Se pueden medir gradientes de fuerza, como magnética, electrostática, etc.

### ***AFM DE CONTACTO INTERMITENTE***

En este modo dinámico la punta está en contacto intermitente con la muestra. La variación en la amplitud de oscilación de la punta, se debe al amortiguamiento de ella sobre la superficie y es lo que se utiliza como señal de control.

Todos los modos de operación de AFM, en general todas las técnicas SPM nos dan la topografía de las muestras que se estudian, aunque existen además otros modos de operación de AFM donde lo que se sondea, en incorporación con la topografía, son otras propiedades de la muestra, el ejemplo más conocido es probablemente la espectroscopia de fuerzas electromagnéticas o medidas de elasticidad.

Entre las precauciones que se deben de seguir al emplear ésta técnica es la limpieza de las muestras. Al ser un sondeo topográfico, si las muestras están contaminadas el microscopio AFM no hace distinción de lo ajeno, es decir, toma todo como parte de la muestra. Así pues, se debe tener especial cuidado en la distinción de las imágenes recabadas, en cuanto si lo que se observa forma parte de la muestra o es un objeto ajeno a ella.

### 3.3 REFERENCIAS

- [1] UAM-I, "Apuntes de Microscopía electrónica".  
<http://microscopiaelectronicauami.com/sites/default/files/apuntes/uami.pdf>
- [2] Flegler, S., Heckman, J., Klomprens, K. "Scanning and Transmission electron microscopy: an introduction", Oxford University Press, W. H. Freeman. Septiembre, 1993.
- [3] Eaton, P., West, P. "Atomic Force Microscopy". Oxford University Press. Marzo, 2010. Págs. 9-114.
- [4] Reséndiz, M., Castrellón, J. "Microscopio de Fuerza Atómica", Encuentro de Investigación en Ingeniería Electrónica (ENINVIE), Marzo, 2005. Págs. 8-13.

# CAPÍTULO 4

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los aspectos experimentales de la preparación de las muestras; así como los análisis de ellas usando técnicas nucleares y de microscopía SEM y AFM. De igual forma, se dan las condiciones experimentales para la modificación de las mismas.

### 4.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS: PELÍCULAS DELGADAS DE Ag

Las muestras consistieron en películas delgadas de plata (con 99.9% de pureza) sintetizadas sobre sustratos de  $\text{SiO}_2$  (portamuestras de vidrio marca CORNING). Las películas fueron depositadas por medio de la técnica *sputtering*, con las siguientes condiciones de depósito:

- Gas Ar a una presión de 100 mTorr.
- Corriente de operación de 20mA.
- Tiempo de depósito de: 20, 40, 60, 80, 100 y 120 s.

Posteriormente se realizó un análisis *RBS* para obtener la composición y el espesor de cada una de las películas.

### 4.2 ANÁLISIS RBS E IRRADIACIÓN

El análisis *RBS*, así como la irradiación de las muestra, se llevaron a cabo en el acelerador tipo Pelletron de 3MV del Instituto de Física de la UNAM.



### 4.2.1 Acelerador Pelletron

El acelerador Pelletron es un acelerador electrostático tipo Tandem de 3MV modelo 9SDH-2 de la NEC (*National Electrostatics Corporation*). Un esquema general se muestra en la siguiente figura.

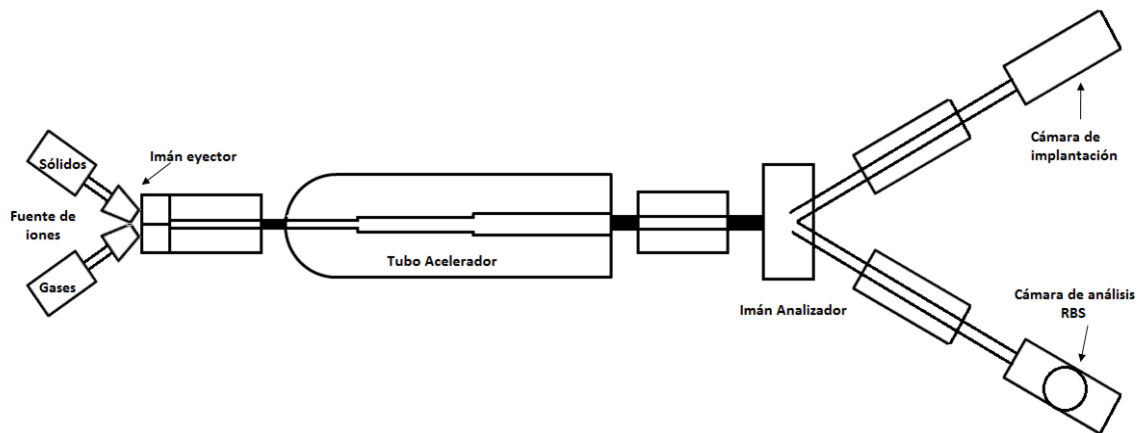


Fig. 4.1. Diagrama del Acelerador Pelletron del Instituto de Física, UNAM.

Este acelerador cuenta con dos fuentes de iones, una para gases y otra para sólidos, un tubo acelerador de partículas tipo *Tandem* que funciona con un proceso de doble aceleración de los iones y finalmente, las líneas de análisis.

#### **FUENTE DE IONES:**

##### ***Alphatross***

*Alphatross* es el nombre de la fuente de gases. 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, captando electrones y obteniendo 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**

*SNICS* es la fuente de iones que provienen de 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 los iones (positivos) del sólido. 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 al tubo donde son acelerados por la presencia del acelerador de alto voltaje.

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  $3 \times 10^6$  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  $SF_6$  (hexafluoruro de azufre), 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.

## **LÍNEAS DE ANÁLISIS**

El laboratorio cuenta con tres diferentes líneas: la cámara de implantación, usada para la modificación de superficies; la cámara de análisis de materiales, en la que se pueden llevar a cabo diferentes técnicas como RBS, ERDA, PIXE, entre otras; y la cámara del micro haz.

## 4.2.2 RBS

El dispositivo experimental para realizar la espectroscopía RBS se describió en el segundo capítulo, sección 2.6.4 de la presente tesis. En la siguiente figura se aprecia la cámara de análisis RBS, la cual se encuentra al vacío. La cámara cuenta con un sistema de vacío, un colimador, un portamuestras, un detector y la parte electrónica (preamplificador, amplificador y analizador multicanal) asociada al detector para obtener el espectro final.

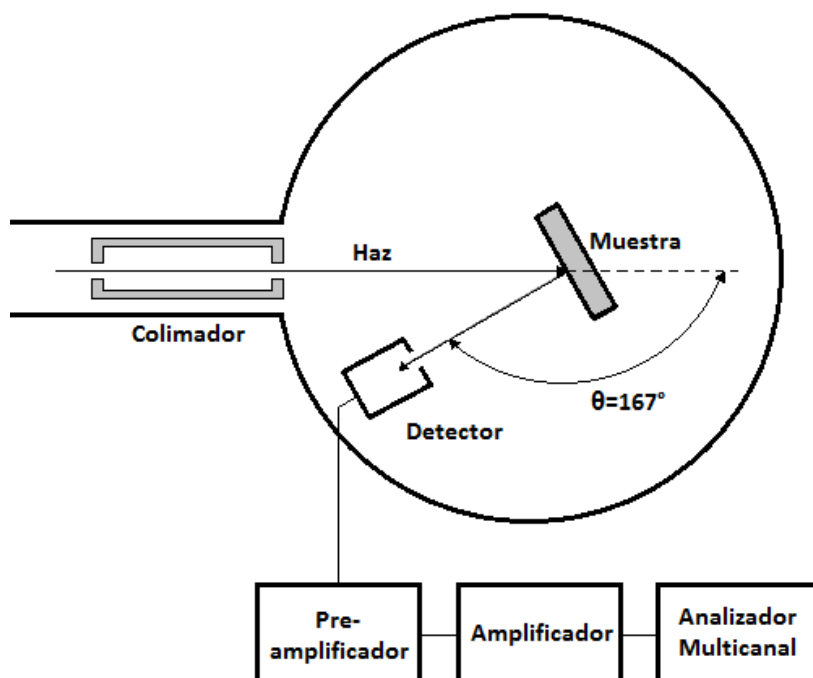


Fig. 4.2. Vista superior de la cámara de dispersión, usando en la espectroscopía RBS.

En los experimentos realizados en esta tesis, el acelerador genera un haz de iones de  $\text{He}^{+2}$  (partículas alfa) con una energía de 2 MeV que pasa por el colimador, de 2mm, para finalmente incidir sobre la muestra. Tanto el portamuestras como el detector se pueden acomodar en distintos arreglos geométricos, además de que en el portamuestras se pueden acomodar muchas muestras a la vez y cuenta con un goniómetro que permite su movimiento en tres direcciones.

Las partículas alfa después de ser dispersadas, son detectadas por un detector de barrera superficial el cual se coloca a un ángulo de  $167^\circ$ . Seguido al detector se coloca un preamplificador, que envía la señal a un amplificador y éste a su vez a un analizador multicanal (MCA). El MCA se encuentra conectado a una computadora, con la cual es posible obtener el espectro RBS.

Por último, los espectros fueron analizados con el programa SIMNRA 6.06<sup>[1]</sup>. 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  $\text{SiO}_2$ , sin película delgada crecida sobre él. Fueron analizadas 6 muestras de películas delgadas de Ag a diferentes tiempos de depósito (20, 40, 60, 80, 100 y 120 s), para obtener sus composiciones y espesores. Posteriormente, y como segunda parte del experimento, se realizó el análisis RBS a muestras de películas de Plata irradiadas a diferentes afluencias con iones de  $\text{Si}^{+2}$ , para estudiar el daño producido por los iones energéticos al interactuar con las muestras. En esta parte, también se midió la distribución de la plata en el sustrato.

### 4.2.3 Irradiación con iones energéticos de $\text{Si}^{+2}$

Para la irradiación con iones energéticos de  $\text{Si}^{+2}$ , se optó por las muestras tales que la película delgada tenía un espesor de  $46 \pm 2.3 \mu\text{m}$  (correspondiente al tiempo de depósito de 80s). Esta decisión se llevó a cabo después de analizar las muestras con la técnica RBS y microscopía, y observar que las muestras con estas condiciones experimentales mostraban la película de plata más homogénea. Las condiciones de irradiación iónica fueron las siguientes:

- Iones de  $\text{Si}^{+2}$  con energía de 6 MeV como proyectiles.
- Ángulo de incidencia normal a la muestra.

— Haz colimado de 0.8 cm<sup>2</sup> de área.

— Afluencias de irradiación de  $\phi=1 \times 10^{15}$ ,  $5 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $1.5 \times 10^{16}$ ,  $2 \times 10^{16}$ ,  $2.5 \times 10^{16}$ ,  $3 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>.

Antes de iniciar con la irradiación iónica, se realiza una conversión de número de cuentas registradas en el detector dependiente de la afluencia, tal como se muestra en la ecuación (4.1).

$$\text{Núm. de cuentas} = \frac{(\Phi)(q_e)(\text{área del haz})(q_{\text{proy}})}{(1 \times 10^{-8} \text{C/pulso})} \quad (4.1)$$

de donde  $q_e$  es la carga del electrón y  $q_{\text{proy}}$  la carga del ion del haz. Esta relación nos permite obtener el tiempo que dura el proceso de irradiación.

### 4.3 ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y TOPOGRÁFICO POR MICROSCOPIAS SEM Y AFM

Una vez que las muestras fueron irradiadas se analizó el tamaño de partícula, así como la superficie de las muestras con el microscopio de barrido electrónico de bajo vacío LV-5600. Lo anterior se realizó en modo de señal de electrones retrodispersados, usando aumentos de X1000, X2000 y X5000; mientras que para aumentos de X5000, X10000 y X20000, el análisis se llevó a cabo con electrones secundarios.

La razón de utilizar diferentes electrones viene del hecho que los electrones secundarios se producen a partir de emisión de electrones de valencia de los átomos de las muestras, al ser de energías bajas sólo logran salir los más superficiales de la muestra, por lo que proporcionan sólo información de la topografía de la superficie. Los electrones retrodispersados poseen mayor energía que los secundarios, proporcionando mayor información de regiones más profundas. Además los electrones retrodispersados ofrecen información acerca del número atómico ( $Z$ ) de la muestra, por lo que además revelan información sobre la composición de la muestra, observándose de colores más oscuros aquellas zonas con menor  $Z$ .

La topografía de las superficies de las muestras se analizó por medio del microscopio de fuerza atómica JSPM-4210 marca JEOL. El análisis se llevó a cabo en el modo de contacto intermitente del microscopio.

## 4.4 Referencias

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

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS

### 5.1 Caracterización de las películas delgadas de Ag

Una vez crecidas las películas delgadas de Plata por el método *sputtering*, se realizaron estudios RBS para medir el espesor correspondiente a cada tiempo de depósito. Las muestras se analizaron en el acelerador Pelletron, usando iones de  ${}^4\text{He}^{+2}$  a energía de 2MeV. Los espectros de distribución de Plata sobre el sustrato ( $\text{SiO}_2$ ), se muestran en la figura 5.1.

Los espectros RBS mostrados en la figura 5.1 pertenecen a tres de las seis muestras estudiadas. En ellos se observan dos señales, la correspondiente a los datos experimentales provenientes del acelerador Pelletron (puntos negros); mientras que la línea roja se obtiene al realizar la simulación del espectro por medio del programa SIMNRA6.06.<sup>[1]</sup> Para obtener la curva de simulación, se introducen los valores experimentales, tales como la masa (4u) y la energía (2 MeV) del proyectil, el ángulo de retrodispersión ( $167^\circ$ ) y la composición aproximada del material (Ag/ $\text{SiO}_2$ ). Una vez introducidos estos valores al programa la simulación terminará hasta que la composición por capas, de plata y sustrato, ajuste con el espectro experimental.

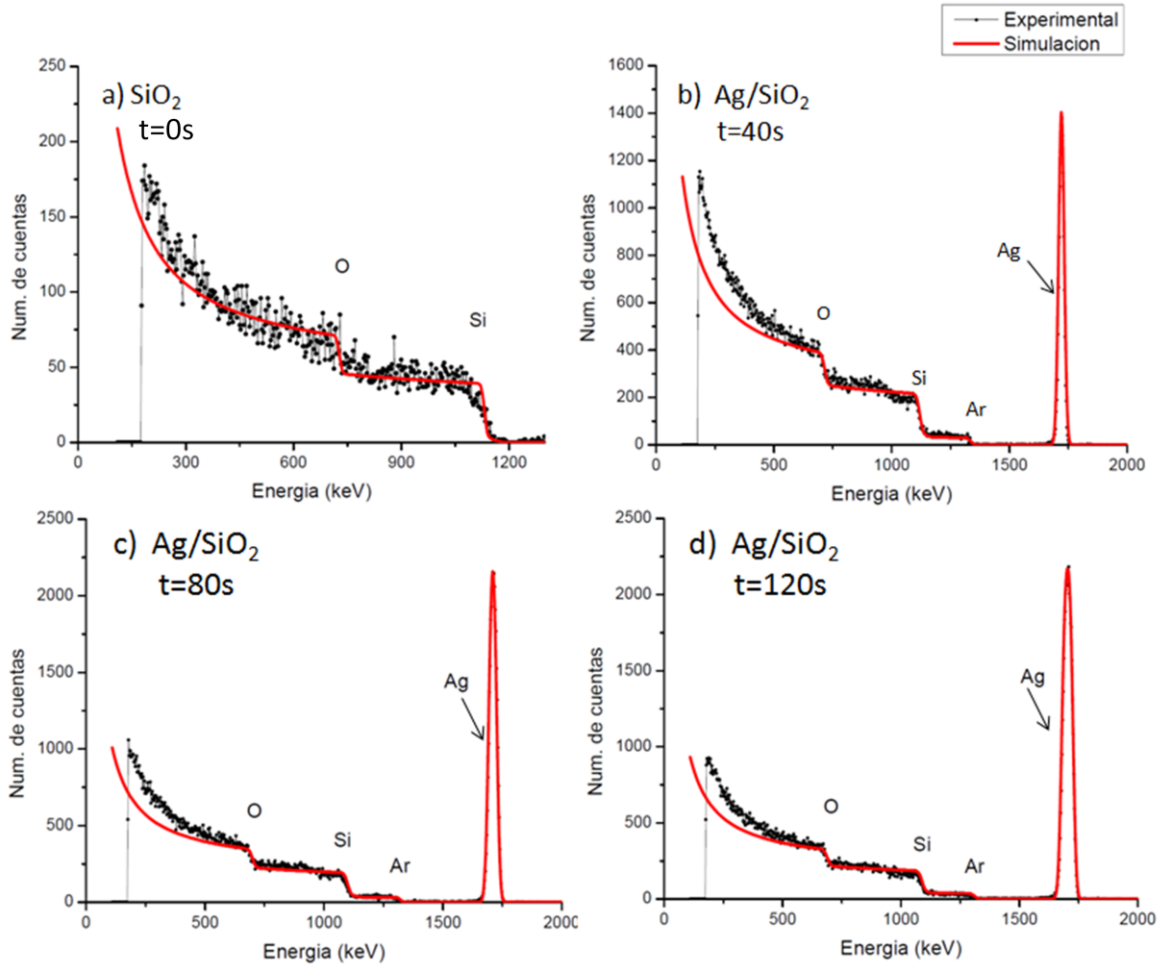


Fig. 5.1. Espectros RBS experimental (puntos) y simulados (línea roja) de películas delgadas de plata depositadas sobre un sustrato de SiO<sub>2</sub>. a) Sustrato de SiO<sub>2</sub> usado como calibración (sin depósito de película), b) Ag/SiO<sub>2</sub> a 40s de depósito, c) Ag/SiO<sub>2</sub> a 80s de depósito y b) Ag/SiO<sub>2</sub> a 120s de depósito.

En la figura 5.1(a) se observa el espectro del material (SiO<sub>2</sub>) usado como sustrato. Cabe mencionar que el tiempo que aparece en las imágenes está asociado con el tiempo de depósito, mas no el tiempo de exposición de la técnica RBS. Éste se compone de dos escalones que corresponden a los elementos Si y O. La señal proveniente del Si se localiza hacia la derecha (o energías más altas) que la del O, y como se mencionó en el capítulo 2, este hecho se debe a que las partículas alfa pierden menos energía (al llegar la señal al detector) al interactuar con elementos más pesados y se localizan a energías más altas. En las figuras 5.1 (b), 5.1(c) y 5.1 (d) se aprecian los espectros de las muestras que contienen



las películas delgadas de plata. Estos espectros se componen de un pico casi Gaussiano localizado a energías altas y que corresponde a la señal proveniente de los átomos de plata depositados en superficie. El espesor de la capa de Plata se relaciona con el ancho del pico de ésta en el espectro RBS. Aunado a este pico, en todos los espectros se observan los escalones que corresponden a los elementos que forman el sustrato (Si y O). Los espectros RBS con depósitos de plata también muestran un escalón localizado a la derecha del Si, que está relacionado con el Ar depositado en el sustrato al momento de realizar la película delgada por el método de *sputtering*; pues se trata de un proceso en el que intervienen iones de Ar para la pulverización del cátodo de Plata. Es tan sensible la técnica RBS, que fue posible detectar este elemento.

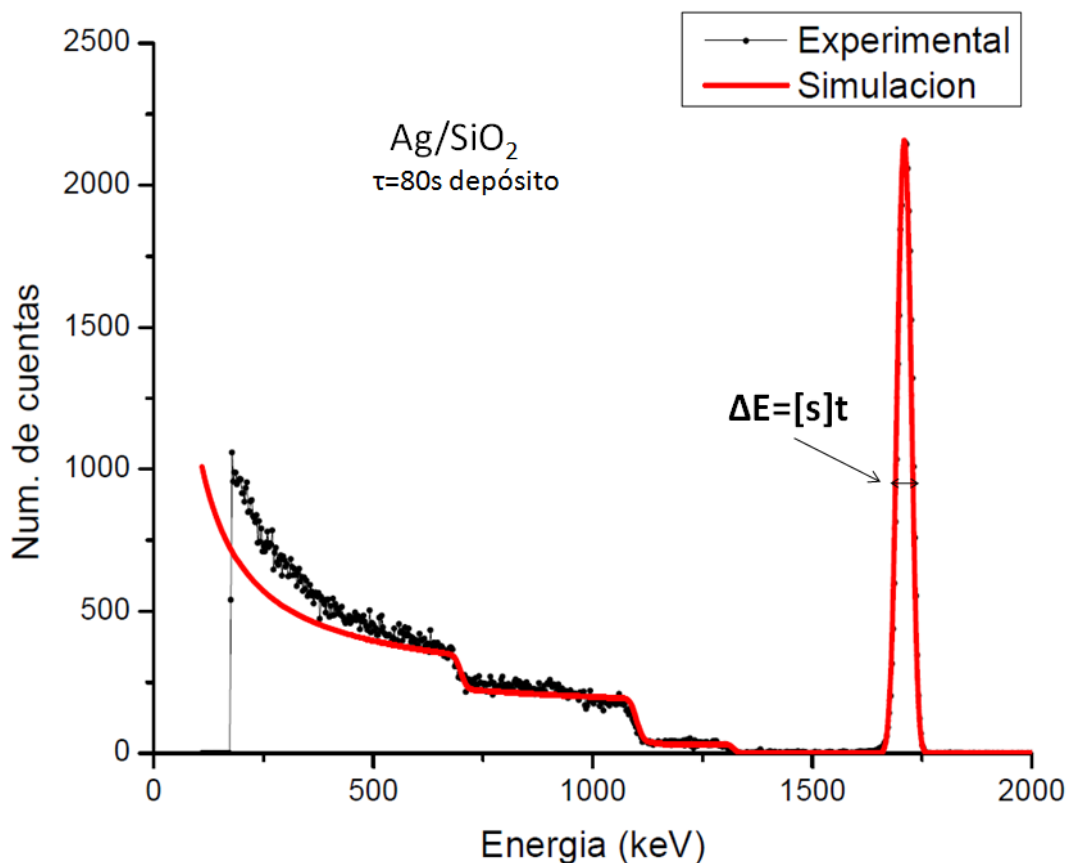


Fig. 5.2. Espectro RBS experimental (puntos) y simulado (línea roja), para una muestra de Ag/SiO<sub>2</sub>, a un tiempo de depósito de 80s. El espesor (t) de la película obtenida se relaciona con el ancho del pico ( $\Delta E$ ) que representa la Plata.

El espesor de la película de plata se obtuvo por medio de la relación 2.12, usando un factor de pérdida de energía de  $[s] = 1064.90 \text{ keV}/\mu\text{m}$ . El factor de pérdida de energía se obtuvo a partir del programa SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter)<sup>[2]</sup>, que se basa en el método Monte Carlo, y permite calcular, entre otras cosas, los factores de pérdida de energía de un proyectil al interactuar con un material. Los espesores de las películas, correspondientes a cada tiempo de depósito se muestran en la tabla 5.1:

Tabla 5.1. Espesores relacionados a cada tiempo de depósito de Plata.

Tiempo de depósito (s)	Espesor $\pm 5\%$ (nm)
20	17.7
40	18.9
60	22.9
80	31.6
100	33.3
120	34.3

Las muestras también se analizaron por medio de SEM para estudiar la uniformidad de su superficie. Se observó que la película correspondiente a un espesor de 31.6nm (con un tiempo de depósito de 80 s) tenía la superficie con menor rugosidad, además no contaba con zonas expuestas sin película metálica dentro de todas las muestras sintetizadas; por lo que se decidió usarla para llevar a cabo la segunda parte del estudio: la fragmentación de las películas metálicas, usando irradiación iónica.

Para realizar esta parte de la investigación se prepararon siete muestras usando como base el tiempo de depósito de 80 s. La micrografía SEM de esta muestra se observa en la figura 5.3. a una ampliación de x5,000 con electrones secundarios. En ella se ve una superficie de color gris homogéneo, la homogeneidad en el color representa estructuras sin cambios destacados respecto a la altura sobre la superficie.

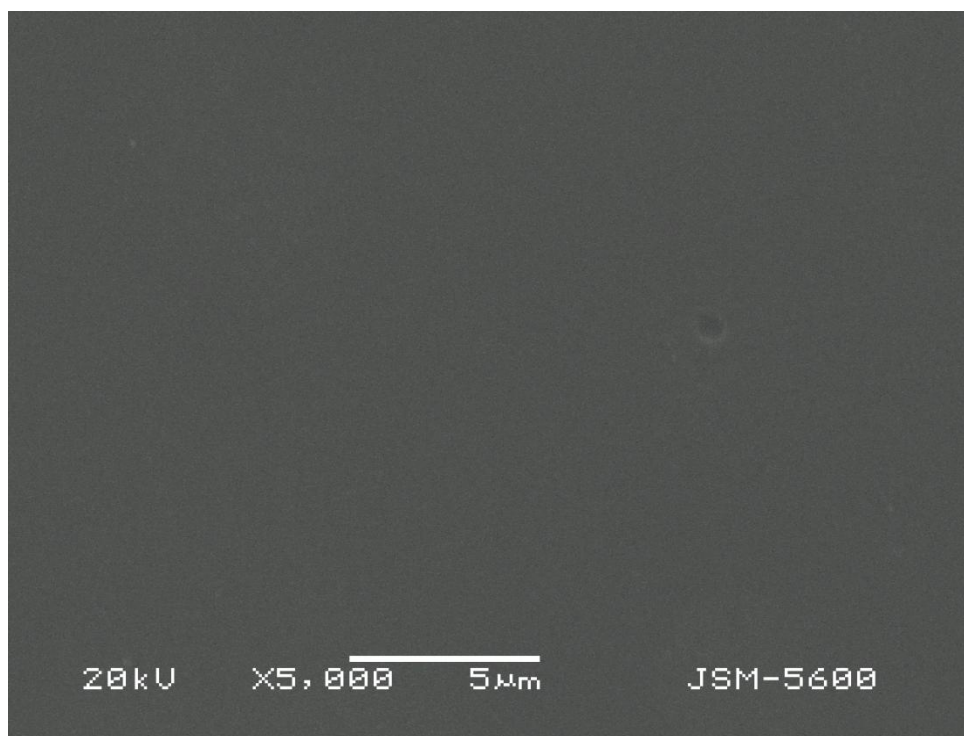


Fig. 5.3. Micrografía SEM de una película delgada de Plata sobre un sustrato SiO<sub>2</sub>, con un espesor de 31.6nm correspondiente a un tiempo de depósito de 80s.

## 5.2 Análisis de la estructura de las muestras de Ag/SiO<sub>2</sub> irradiadas con iones de Si<sup>+2</sup> de 6 MeV de energía

A simple vista, y antes de someterlas a la irradiación iónica de Si<sup>+2</sup> con energía de 6MeV, las muestras presentan un color plateado especular. La irradiación de las muestras se llevó a cabo a temperatura ambiente, con afluencias entre  $1 \times 10^{15}$  y  $3 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>. Al irradiar las muestras a diferentes afluencias éstas comienzan a cambiar de color, presentando tonos de color ámbar que van de opacos a traslúcidos, siendo la muestra irradiada con una mayor afluencia la más transparente de todas. Lo anterior se debe a que esta muestra fue la que recibió mayor número de impactos de los iones energéticos, los cuales son capaces de remover los átomos de plata de la superficie.

Las imágenes de la figura 5.4 se obtuvieron por medio de la técnica de microscopía de barrido electrónico (SEM), y corresponden a las muestras con películas delgadas de Plata de 31.6nm de espesor e irradiadas con afluencias de:  $1 \times 10^{15}$ ,  $5 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $1.5 \times 10^{16}$ ,  $2 \times 10^{16}$ ,  $2.5 \times 10^{16}$  y  $3 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>. Estas micrografías son imágenes en 2D, que aunque no se puede apreciar la profundidad, sí se observa la forma y el tamaño de las partículas que se encuentran sobre la muestra. Se observa una zona oscura que corresponde al sustrato y regiones claras que corresponden a las partículas de plata. Dada la poca afluencia ( $1 \times 10^{15}$ ) de los iones de Si<sup>+2</sup> energéticos a la que fue sometida la muestra de la figura 5.4(a), la plata se encuentra dispuesta en regiones aglutinadas de partículas más que en forma de partículas aisladas. A partir de la figura 5.4(b), y que corresponde a afluencias iguales o superiores a  $5 \times 10^{15}$ , la película de plata empieza a fracturarse hasta convertirse en pequeñas partículas. Las fracturas de la película son consecuencia del daño producido durante la interacción de los iones de Si<sup>+2</sup> con la muestra, durante la irradiación iónica.

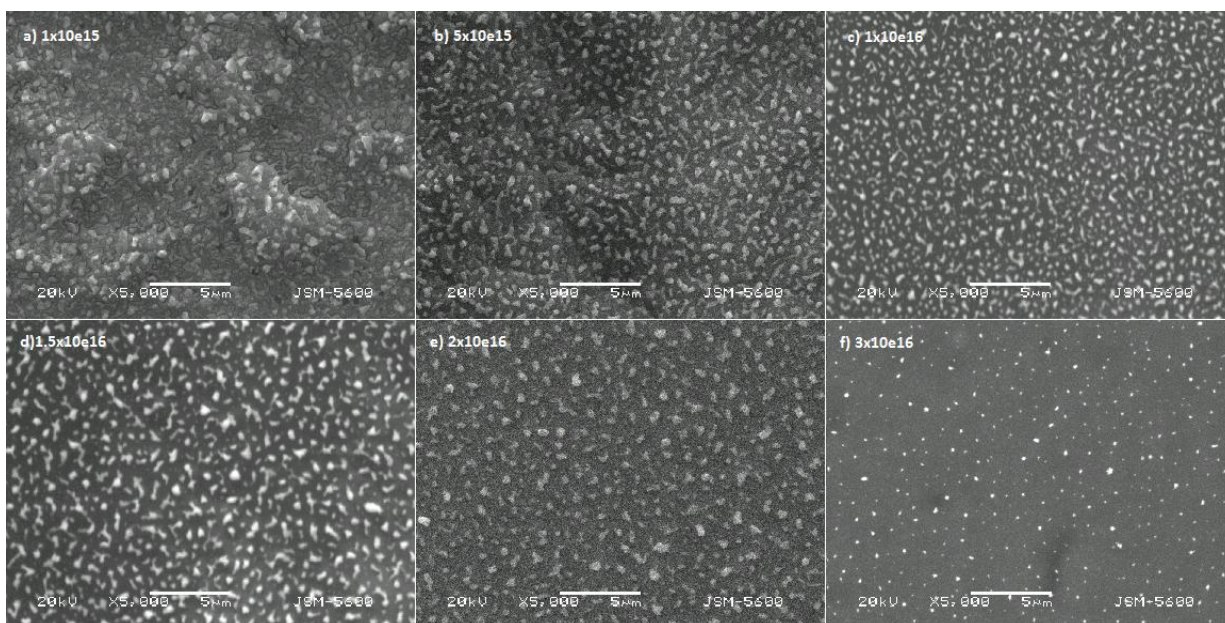


Fig. 5.4. Micrografías SEM de muestras de Ag (31.6nm espesor) sobre SiO<sub>2</sub>, irradiadas con iones de Si<sup>+2</sup> a 6MeV a diferentes afluencias: [a) $1 \times 10^{15}$ , b) $5 \times 10^{15}$ , c) $1 \times 10^{16}$ , d) $1.5 \times 10^{16}$ , e) $2 \times 10^{16}$  y f) $3 \times 10^{16}$ ] iones/cm<sup>2</sup>.

Dependiendo de la afluencia de los iones podemos ver la modificación de la estructura de la superficie. El cambio de las estructuras está asociado a la energía y tiempo de irradiación de los iones energéticos de  $\text{Si}^{+2}$ . Esto trajo consigo el desprendimiento de Plata y la difusión de este metal en la superficie y dentro del sustrato.

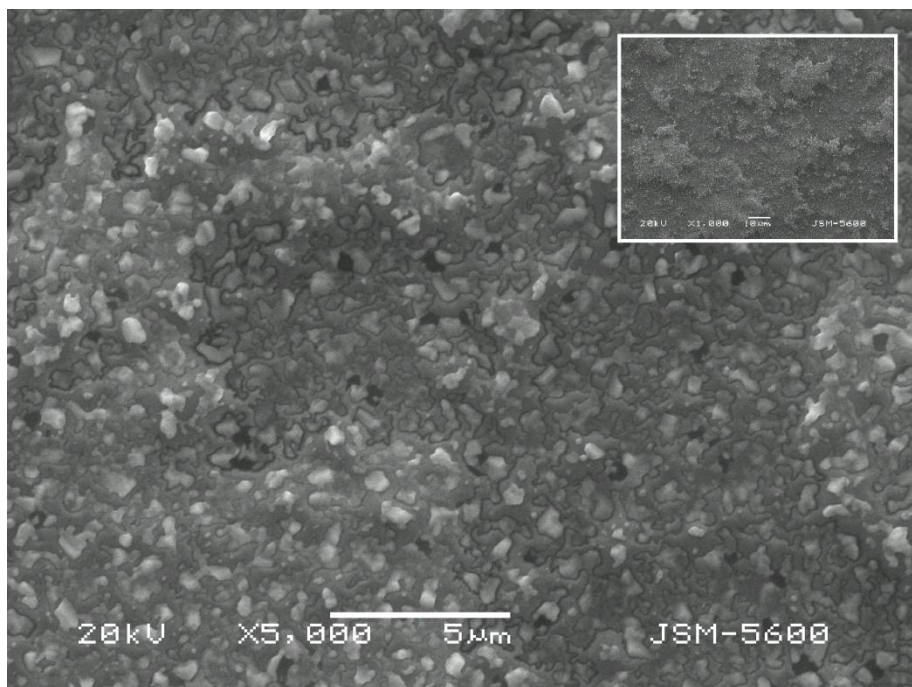


Fig. 5.5. Micrografía SEM de una muestra  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ , irradiada con  $\text{Si}^{+2}$  de 6 MeV, con afluencia de  $\phi=1 \times 10^{15}$  iones/ $\text{cm}^2$ . Se observan grandes cúmulos con pequeñas partículas sobre toda la superficie.

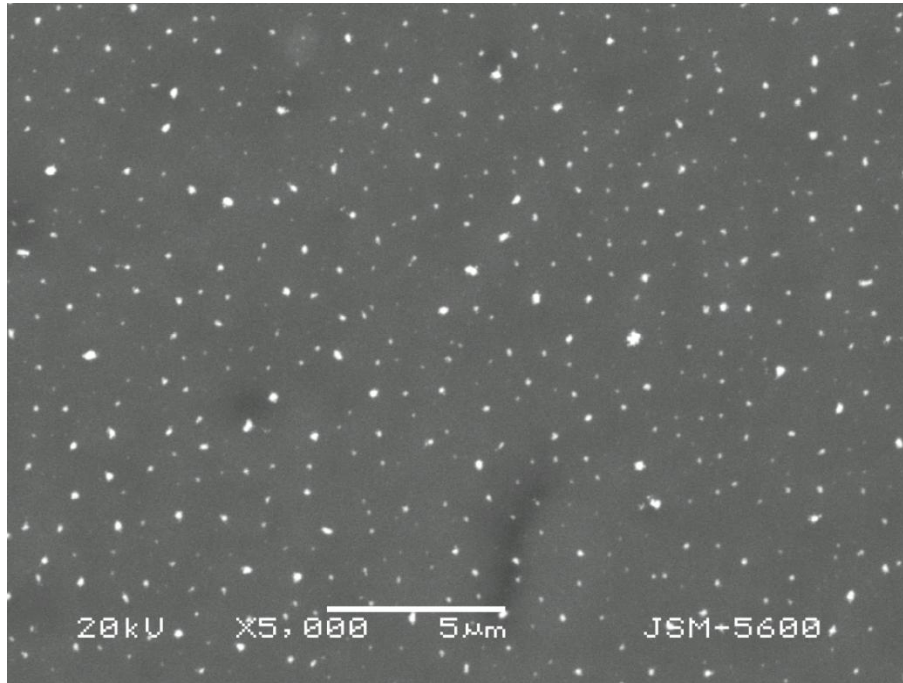


Fig. 5.6. Micrografía SEM de una muestra Ag/SiO<sub>2</sub>, irradiada con Si<sup>+2</sup> de 6 MeV, con afluencia de  $\phi=3 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>. Se observa una superficie menos rugosa con pequeñas partículas y con mayor distancia entre ellas.

Como se observa, y se mencionó, el tamaño de las partículas de plata disminuye al incrementar la afluencia de los iones de Si<sup>+2</sup>. Se tomó la medida de la longitud (eje mayor) de las partículas a partir del programa ImageJ.<sup>[3]</sup> Se toma como patrón el aumento que aparece en cada micrografía y a partir de ese se marca la longitud de cada partícula, arrojando una hoja de Excel con las medidas recabadas. Se tomaron alrededor de 70 mediciones por micrografía para posteriormente hacer el promedio de todas ellas. La longitud promedio del grano para la muestra con irradiación  $\phi=3 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> es de  $0.217 \pm 0.098 \mu\text{m}$ , siendo la desviación estándar, del conjunto de medidas, representando el valor de la incertidumbre.



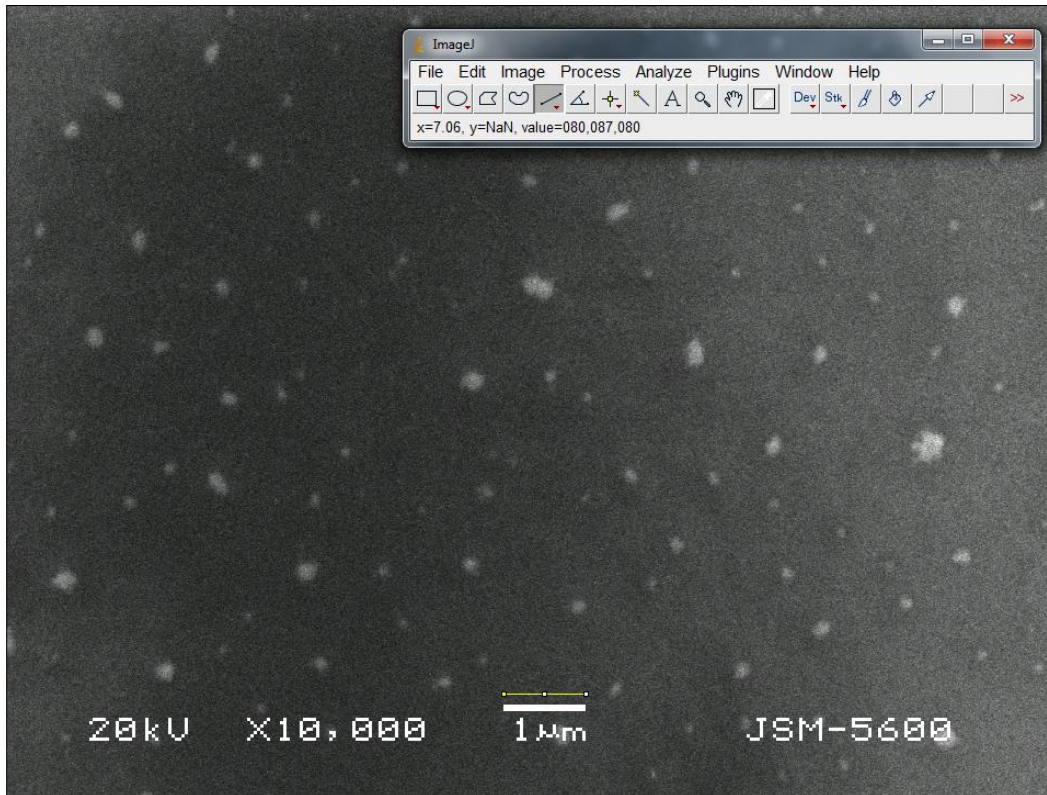


Fig. 5.7. Micrografía SEM de una muestra Ag/SiO<sub>2</sub>, irradiada con Si<sup>+2</sup> de 6 MeV, con fluencia de  $\phi=3 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>. Análisis del tamaño del eje mayor de las partículas con ayuda del programa *ImageJ*.

Para las muestras irradiadas con menor fluencia la mayor cantidad de partículas que se observan tienen tamaños que varían entre 0.5 y 1.0  $\mu\text{m}$ , mientras que a mayor irradiación los tamaños disminuyen de 0.1 a 0.3  $\mu\text{m}$ , con una mayor distancia de distribución en toda el área, como consecuencia de una menor densidad de partículas metálicas. También se observa que las partículas, además de encontrarse más aisladas (al mayor flujo de iones suministrado), presentan formas y tamaños más uniformes y regulares. En la figura 5.8 se muestra el histograma de la distribución del tamaño (diámetro) de las partículas metálicas para las muestras irradiadas con fluencias de  $1 \times 10^{15}$  y  $3 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>.

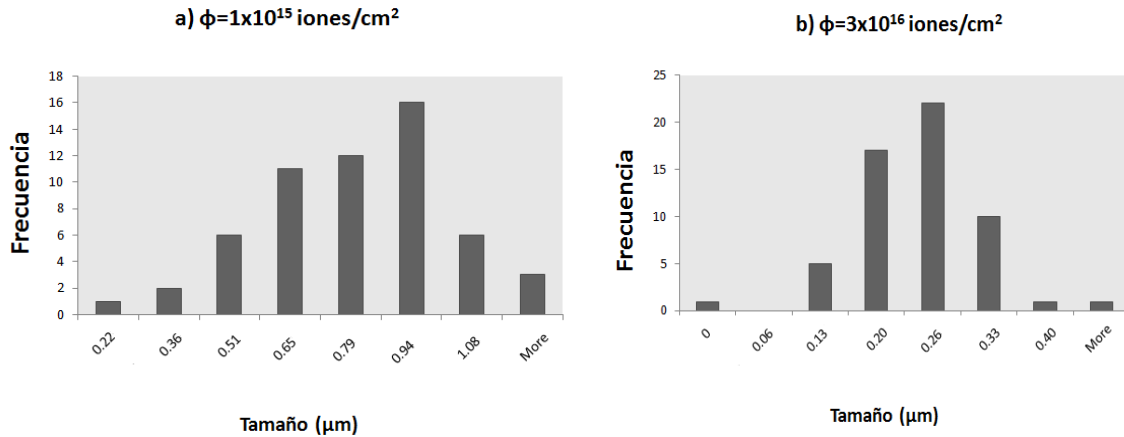


Fig. 5.8. Histograma de distribución del tamaño de las partículas de plata (longitud), para una muestra irradiada a afluencia de  $1 \times 10^{15}$  y  $3 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>.

Ahora bien, la figura 5.9 representa la longitud de partícula, promedio, en las muestras con relación a la afluencia de los iones de  $\text{Si}^{+2}$ . Se encontró una relación lineal de estas variables, en la que a mayor afluencia disminuye el tamaño promedio de las partículas. Los resultados se pueden ajustar con la siguiente relación:

$$D = -(0.24)\Phi + (0.90\mu\text{m}) \quad (5.1)$$

donde  $D$  es la longitud promedio de la partícula de plata y  $\phi$  es la afluencia de los iones durante la irradiación.

A partir de la ecuación (5.1) es posible conocer y calcular la afluencia necesaria para obtener partículas de cierto tamaño, lo que permite usar la técnica para diferentes aplicaciones, tales como la producción de mascarillas.



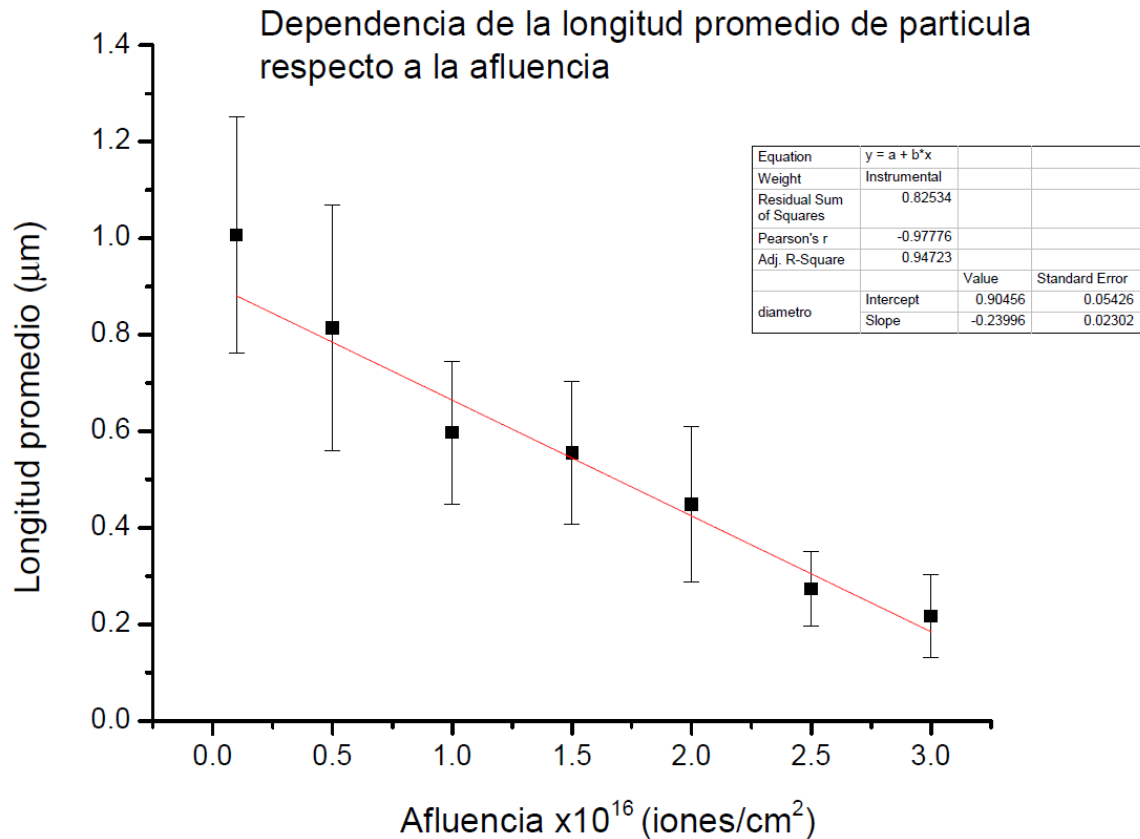


Fig. 5.9. Longitud promedio de partículas de plata en función de la afluencia de irradiación de iones de  $\text{Si}^{+2}$  a 6 MeV.

Con el fin de estudiar la topografía de las muestras, se utilizó la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM), y el programa WinSPMProcess para procesar las imágenes. En la figura 5.10 se aprecia la topografía de las superficies de las muestras para las diferentes afluencias. Se observa la relación entre el grado de erosión de las películas y la afluencia de los iones de  $\text{Si}^{+2}$ . Se muestran en colores más claros las partes más altas en la estructura.

En la figura 5.10 se aprecia un mayor daño de las películas al incrementar el flujo de iones durante la irradiación; provocando el desprendimiento de Plata, erosionando la superficie, así como modificando las formas y tamaños de las partículas de Plata.

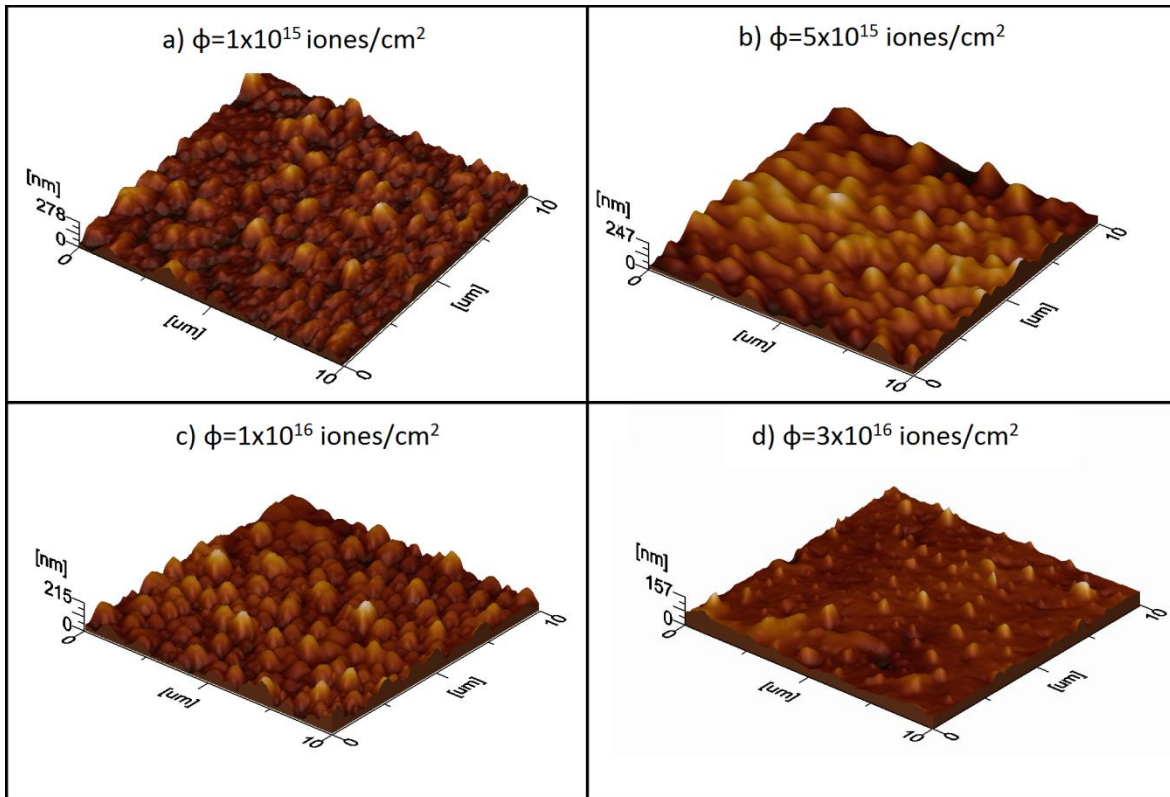


Fig. 5.10. Imágenes 3D obtenidas por el Microscopio de Fuerza Atómica. Películas de Plata sobre  $\text{SiO}_2$ , irradiadas a diferentes afluencias: a)  $\phi=1 \times 10^{15}$  iones/ $\text{cm}^2$ , b)  $\phi=5 \times 10^{15}$  iones/ $\text{cm}^2$ , c)  $\phi=1 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$  y d)  $\phi=3 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ .

Las figuras 5.10 a) y b) son más similares en cuanto a superficies elevadas con partículas de casi el mismo tamaño formando aglomeraciones. En la figura 5.10 c) se empieza a notar una ligera separación entre las partículas que la conforman, pues ya no se ven encimadas; además que las formas de las partículas se ven con una terminación más en punta. En la última de las figuras (5.10. d)), hay mayor separación entre partículas, y su borde superior es más afilado en comparación con las anteriores.

La figura 5.11 muestra vistas superior (con acercamiento) y lateral de la superficie de la muestra irradiada con  $3 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ . La superficie está más erosionada y también muestra otro tipo de irregularidades, tales como agujeros, que se representan por tonos oscuros en las micrografías.

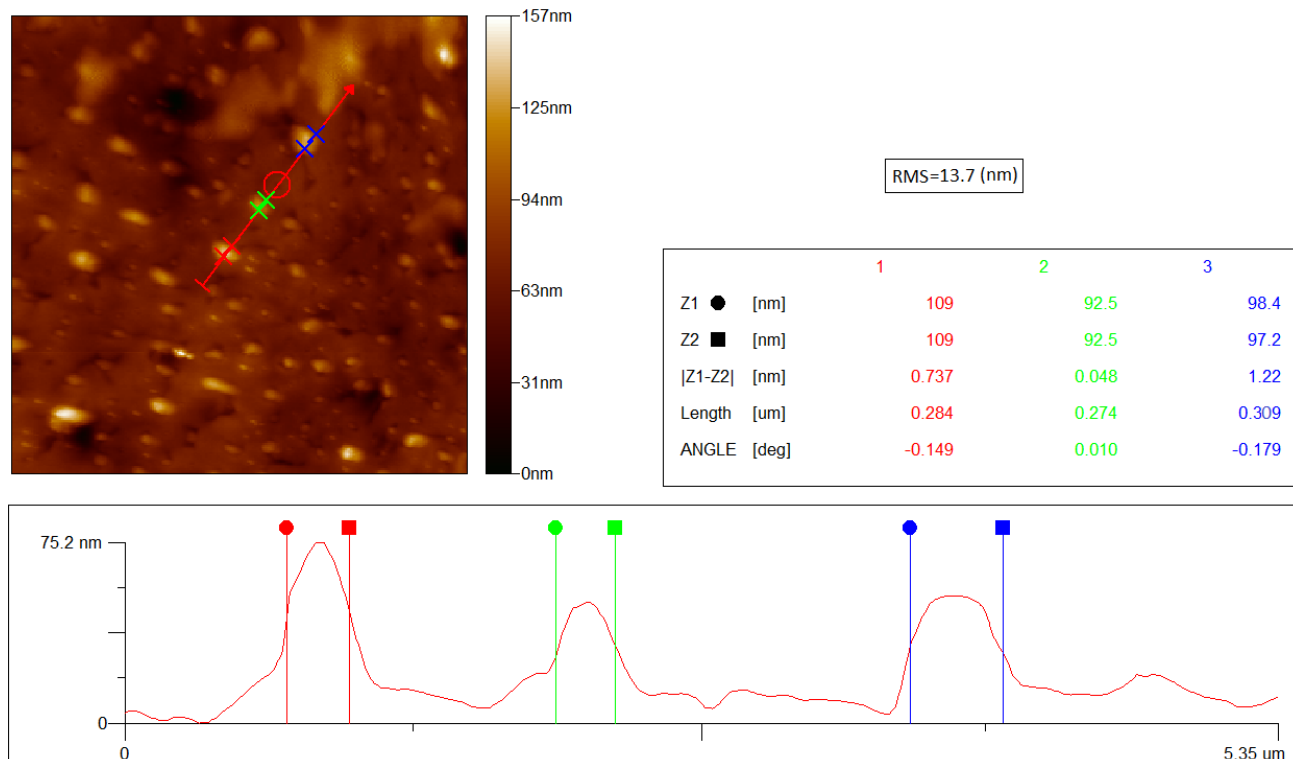


Fig. 5.11. Análisis AFM de una muestra Ag/SiO<sub>2</sub> irradiada con iones de Si<sup>+2</sup> a 6MeV con afluencia de 3x10<sup>16</sup> iones/cm<sup>2</sup>. Vista superior y lateral de partículas formadas en la superficie, con longitudes de: 0.284, 0.274 y 0.309 μm.

En el análisis anterior se toma de una de las micrografías tres de las partículas embebidas en la superficie, de la vista lateral se aprecia la topografía de ellas en la línea roja que las cruza. De esas tres partículas se toma la longitud medida a una altura media (se trató de que z<sub>1</sub> y z<sub>2</sub> estuvieran a la misma altura, talque [z<sub>1</sub>-z<sub>2</sub>]≈0, de la misma forma el ángulo), encontrando: 0.284, 0.274 y 0.309 μm, valores que se ajustan en el valor encontrado para el análisis hecho para las micrografías SEM, de 0.217 ± 0.098 μm.

La rugosidad RMS representa el promedio de las desviaciones cuadráticas respecto a la altura media <sup>[4]</sup>. La figura 5.12 muestra la rugosidad RMS en función de la afluencia de irradiación de los iones Si<sup>+2</sup>. El área de análisis para todas las muestras fue de aproximadamente [5.0 X 5.0]μm. Se observan cambios en la rugosidad RMS que va de 12.5 a 48.4 nm, con la menor diferencia para aquélla con afluencia de 2.5x10<sup>16</sup> iones/cm<sup>2</sup>, aunque hay que aclarar que ésta depende de la zona y el tamaño de muestreo.

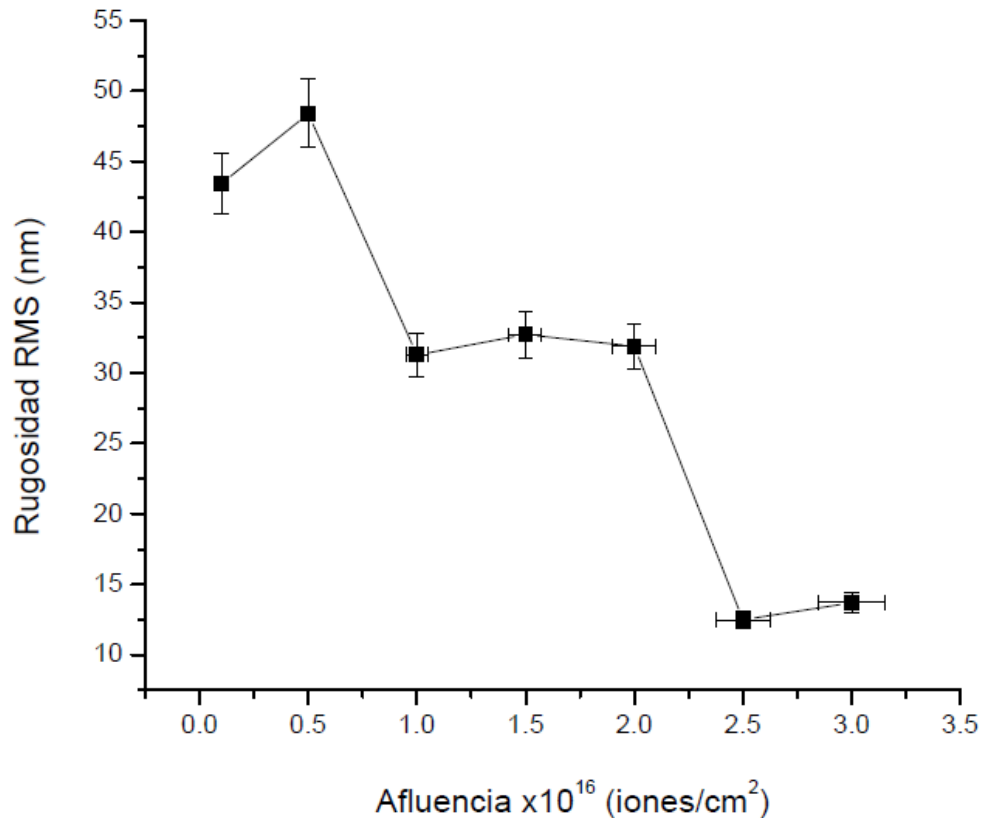


Fig. 5.12. Rugosidad RMS superficial de películas de Ag en función con la fluencia de irradiación de iones de  $\text{Si}^{+2}$  a 6MeV y con el área de muestreo de  $[5.0 \times 5.0]\mu\text{m}$ .

De la figura anterior, se observa que los cambios en la rugosidad superficial se pueden dividir en tres grupos principales. El primero se encuentra en el intervalo de 40-50 nm para las fluencias de 0.1-0.5, el segundo de 30-35 nm para fluencias de 1, 1.5 y 2 y el último de 10-15nm, para fluencias de 2.5 y  $3 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>.

Los tres grupos formados hacen pensar que la energía de los iones en cada intervalo sirve para suavizar la superficie, mientras que al llegar al otro límite de fluencia se provoca la erosión de plata, disminuyendo considerablemente la rugosidad en otro intervalo casi invariable. En el último intervalo la erosión es más notoria por lo que las partículas para fluencia de  $3 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> están más separadas, como se aprecia en la figura 5.10, lo que explica el hecho del aumento de rugosidad respecto a la fluencia anterior de  $2.5 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>.

Para obtener el perfil de distribución de plata sobre el sustrato después de la irradiación, las muestras se estudiaron usando la técnica RBS. Los resultados se muestran en la figura 5.13.

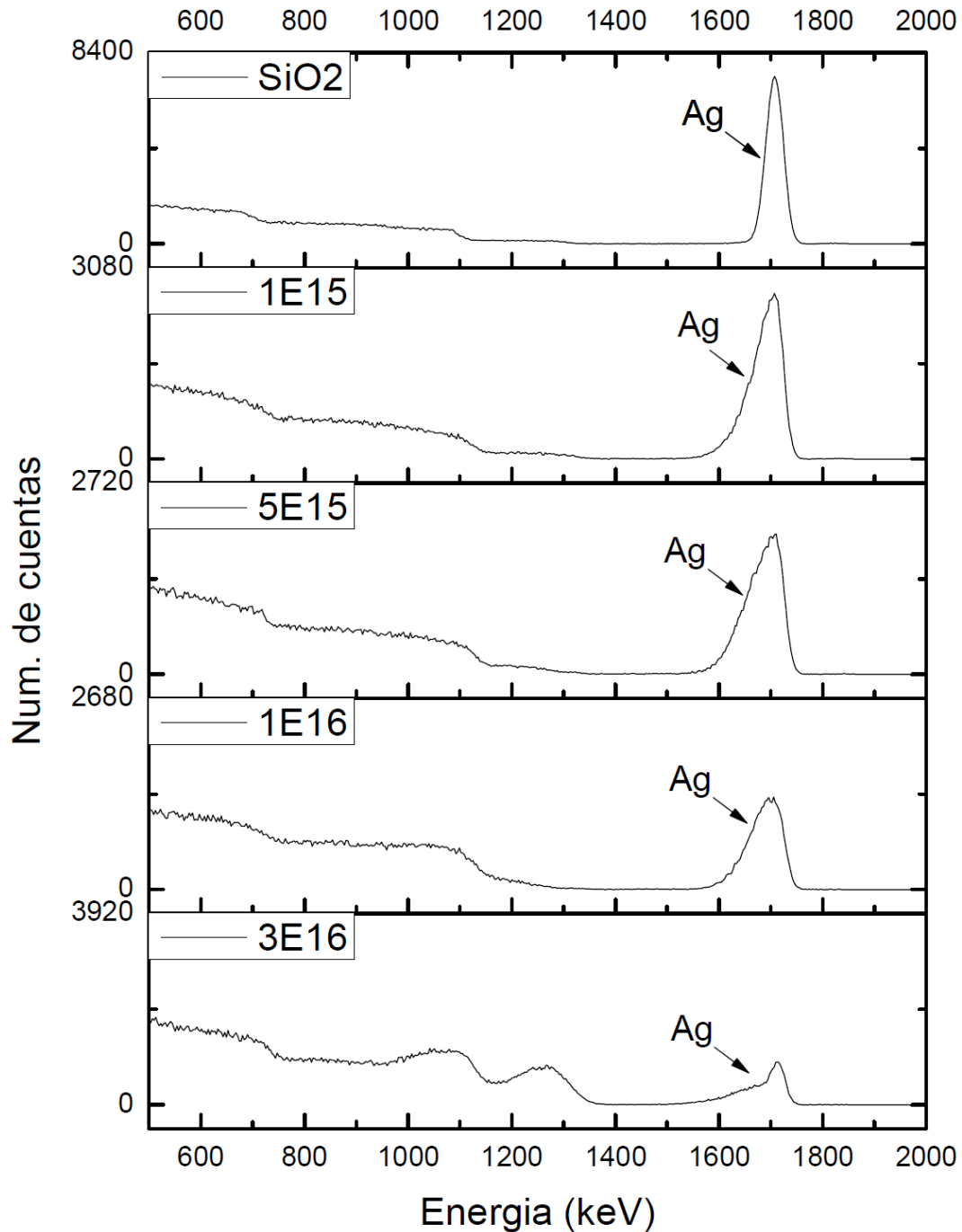


Fig. 5.13. Espectros RBS de muestras Ag/SiO<sub>2</sub> irradiadas con iones de Si<sup>2+</sup> a 6MeV a diferentes fluencias de ( $1 \times 10^{15}$ ,  $5 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$  y  $3 \times 10^{16}$ ) iones/cm<sup>2</sup>. El espectro superior muestra la película delgada de Plata sin irradiación iónica.

En los espectros se observa una clara disminución de la altura del pico de Plata y el corrimiento a una energía menor, que indica que el haz de iones indujo la difusión o implantación del metal en el sustrato, además de la disminución de átomos de plata. A partir del estudio RBS que muestra la modificación en la estructura de las muestras, se realizó el análisis de cuantificación de la difusión y la cantidad de Plata perdida durante las irradiaciones.

La figura 5.14 muestra la cantidad de plata en las muestras (a partir de la concentración simulada del espectro RBS) antes y después de la irradiación iónica a diferentes afluencias. La plata disminuye a medida que la afluencia se incrementa, lo que indica que la disminución del pico correspondiente a la plata en los espectros de la figura 5.13, no se debe solamente a la difusión del metal en el sustrato, sino también al desprendimiento de átomos de plata. Lo anterior pone de manifiesto el daño que pueden producir los iones de  $\text{Si}^{+2}$  durante la irradiación iónica.

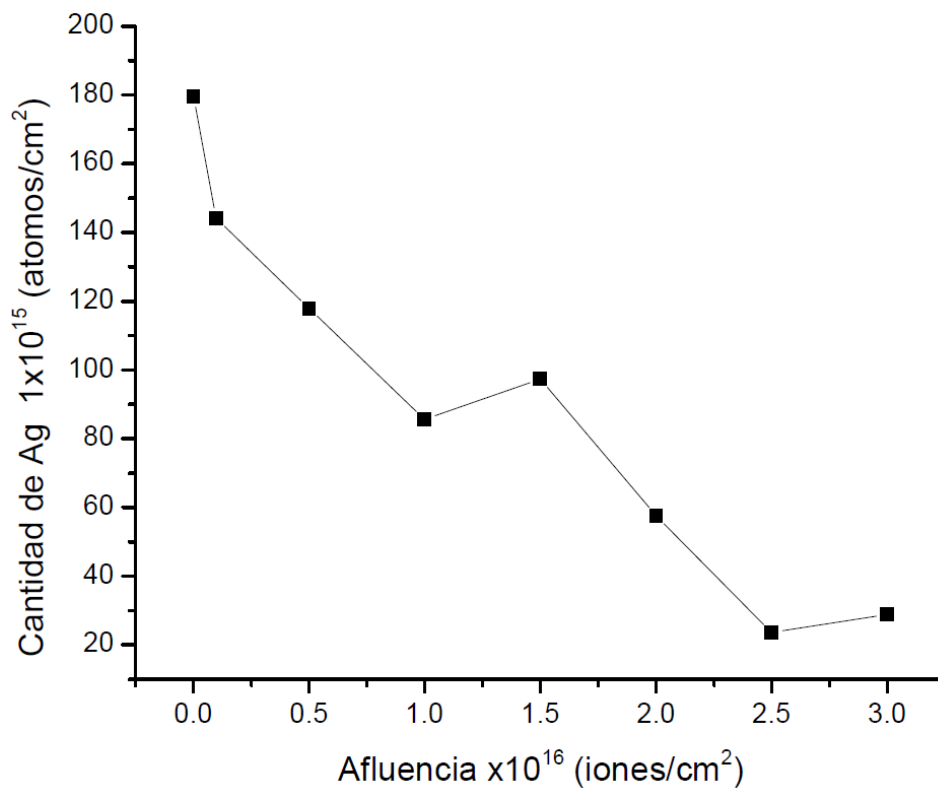


Fig. 5.14. Cantidad de Plata en las muestras, antes y después de la irradiación iónica a diferentes afluencias.

En la tabla 5.2 se muestra el alcance de los átomos de plata dentro del sustrato. El cálculo se llevó a cabo de forma análoga al realizado durante la obtención del espesor de plata. Resulta oportuno aclarar que el alcance se tomó a partir del sustrato, siendo el espesor de la película original de 31.6nm.

Tabla 5.2 Alcance de los átomos de plata en el sustrato de SiO<sub>2</sub>

<b>Afluencia x10<sup>16</sup> (iones/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Alcance ±5% (nm)</b>
0.1	23.9
0.5	38.8
1.0	34.6
1.5	44.3
2.0	26.9
2.5	23.2
3.0	29.6

El alcance máximo de plata (44.3nm) dentro del sustrato fue para la muestra irradiada con afluencia de  $1.5 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>. En el caso de afluencias mayores se esperaría un mayor alcance de los átomos de plata dentro del sustrato; sin embargo no fue así. Lo anterior se debe al proceso de erosión que sufrió la película metálica, ésta ya no tenía el espesor inicial por lo que el alcance es menor al ser el sustrato más duro y no permitir tan fácil la difusión de la plata en él.

A lo largo del trabajo, fue importante conocer el papel que desempeñan los aceleradores de partículas en el desarrollo de la industria; no sólo para el análisis de materiales, sino también en la modificación de los mismos. Además, en compañía de otras técnicas, como las microscópicas, se genera un gran avance en los campos de investigación para el desarrollo de nuevos materiales tecnológicos. A la fecha ya se producen con mucho éxito dispositivos plasmónicos con ayuda de los aceleradores para generar estructuras de elementos metálicos y semiconductores por medio de implantación iónica. Sin embargo los materiales que cuentan con partículas metálicas embebidas dentro de los sustratos no permiten realizar algunos estudios plasmónicos que requieren que las partículas estén localizadas sobre superficie.

En este trabajo se mostró, como un primer paso, la síntesis de estructuras compuestas por nanopartículas de plata dispersas en la superficie. Esto fue gracias al depósito de una película delgada y la irradiación con iones no metálicos, pues no implantaron iones dentro del sustrato sino que fracturaron la película conservando partículas metálicas en la superficie, como se muestra en los resultados. Además posteriormente se podría depositar una capa superior de un material semiconductor para generar un dispositivo plasmónico.



### 5.3 Referencias

- [1] Mayer, M. "*SIMNRA User's Guide Version 6.06*", Max Planck-Institute für Plasmaphysik, Garching, 2008.
  
- [2] Ziegler, J., Ziegler, M., Biersack, J. "*SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter*". Nuclear Instruments and Methods. 2010.
  
- [3] Rasband, W. "*ImageJ*". U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2014.
  
- [4] Hinojosa, M., Reyes, M. "*La rugosidad de las superficies: topometría*". Ingenierías, Vol. IV, No. 11. Abril-Junio, 2001. Págs. 27-33.

## CONCLUSIONES

A partir de los estudios realizados en este trabajo se llegó a las siguientes conclusiones:

1. Al aumentar la afluencia de irradiación, se observó un mayor alcance de los átomos de plata dentro del sustrato, a excepción de las últimas tres afluencias debido a un mayor desprendimiento del metal de la superficie del material.
2. Se lograron formar y caracterizar estructuras con partículas de plata con una longitud promedio de  $0.217 \pm 0.098 \mu\text{m}$  (fig. 5.7).
3. Se conoce que las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas dependen de su tamaño, forma y distribución espacial dentro de la muestra,\* éstas propiedades se pueden modificar al cambiar parámetros experimentales de implantación. En este trabajo se corroboró que la afluencia de irradiación permite modificar el tamaño de las partículas, y que este tamaño está en relación directa con la afluencia. Se obtuvo una relación lineal (Eq. 5.1) entre las partículas sintetizadas y la afluencia de irradiación. Esta relación permite estimar la afluencia necesaria para sintetizar partículas de plata de diferentes y específicos tamaños.
4. Actualmente, se producen con mucho éxito en el acelerador Pelletron dispositivos plasmónicos por medio de implantación iónica de elementos metálicos y semiconductores; sin embargo, estos materiales no permiten realizar algunos estudios plasmónicos que requieren que las nanoestructuras se encuentren en superficie. La síntesis de los materiales presentados en este trabajo es el primer paso para la formación de sistemas nanoestructurados compuestos por nanopartículas metálicas superficiales. Los resultados muestran que la plata se conserva después de la irradiación iónica y que es

posible depositar una capa superior de un material semiconductor para generar un dispositivo plasmónico.

## Referencias

- [\*] Kelly, K., Coronado, E., Zhao, L., Schatz, G. *“The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment”*. J Phys Chem B, 107. 2003. Págs. 668–677.