



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

INTEC- CONICET

**Tesis para obtener el grado Académico de
DOCTOR EN TECNOLOGÍA QUÍMICA**

**“Caracterización Superficial de Nanomateriales y
Sistemas de Interés Nanotecnológico”**

Por **Gustavo Daniel Ruano Sandoval**

**Director: Dr. Roberto Koropecki
Co-director: Dr. Julio Ferrón**

2010

*Dedicado a mi familia
A Augusto y con él a la nueva generación
A la inspiradora memoria de Ernestina Sandoval y Victor R. Torres*

Índice

Índice.....	1
Índice de Figuras.....	3
Resumen.....	6
Introducción General.....	8
Referencias de la Introducción.....	16
CAPÍTULO 1	20
Técnicas de Caracterización de Superficies.....	20
1.1 Espectroscopias electrónicas.....	21
1.1.1 Espectroscopia de electrones Auger.....	22
1.1.1.1 Mecanismo de emisión.....	22
1.1.1.2 Energía del electrón Auger.....	23
1.1.1.3 Instrumentación.....	25
1.1.2 Espectroscopia de fotoelectrones inducida por rayos X.....	26
1.2 El Ultra Alto Vacío.....	27
1.2.1 Materiales y procedimientos.....	27
1.2.2 Bombas e instrumentos de medición de vacío.....	29
1.3 Instrumentación experimental.....	30
1.3.1 Espectrómetro Auger.....	30
1.3.1.1 Cañón de electrones.....	31
1.3.1.2 Cañón de iones de gases nobles.....	31
1.3.1.3 Analizador electrostático de espejo cilíndrico.....	32
1.3.1.4 Carrusel portamuestras.....	34
1.3.1.5 Sistema de introducción de muestras.....	34
1.3.2 Espectrómetro XPS.....	34
PRIMERA PARTE	37
P1.1 Emisión de electrones secundarios por impacto iónico.....	38
P1.1.1 Estados electrónicos en sólidos.....	39
P1.1.2 Mecanismos de emisión potencial.....	40
P1.1.3 Mecanismos de emisión cinética.....	41
P1.1.3.1 Descripción del proceso de promoción electrónica mediante OM.....	42
P1.1.4 Fermi Shuttle.....	43
P1.2 Preparación de Muestras.....	44
P1.2.1 Muestras de Cu.....	44
P1.2.2 Crecimiento de películas delgadas de AlF ₃	45
P1.2.2.1 Celda de Knudsen.....	45
P1.2.2.2 Determinación del espesor.....	46
CAPÍTULO 2	50
Estudio de la emisión de electrones secundarios de Cu(001) bajo bombardeo iónico.....	50
2.1 Introducción.....	51
2.2 Detalles experimentales.....	51
2.3 Resultados y discusión.....	52
2.4 Conclusión.....	57
CAPÍTULO 3	59
Estudio de películas delgadas de AlF ₃	59
3.1 Introducción.....	60
3.2 Detalles experimentales.....	61

3.2.1 Experimento	61
3.2.2 Tratamiento de datos	61
3.3 Resultados	62
3.3.1 Estabilidad del AlF_3 en Cu(100) con la temperatura.....	62
3.3.2 Emisión de electrones secundarios inducida por iones.....	65
3.4 Discusión.....	67
3.4.1 Modelo	68
3.5 Conclusiones	73
SEGUNDA PARTE	74
P2.1 El Silicio Poroso	75
P2.1.1 Fabricación del Silicio Poroso	75
P2.1.3 Preparación de las muestras de Si poroso	79
CAPÍTULO 4.....	81
Emisión electrónica desde el silicio poroso nanoestructurado.....	81
4.1 Introducción	82
4.2 Detalles experimentales	82
4.3 Resultados y discusión	84
4.3.1 Modelo cualitativo	85
4.3.2 Efecto de la estructura.....	88
4.3.3 Comportamiento balístico de los electrones	88
4.3.4 Simulación	89
4.3.5 Efecto de la oxidación.....	91
4.3.6 Aplicación	94
4.3.7 Conclusiones	96
CAPÍTULO 5.....	97
Efecto del bombardeo electrónico sobre Si poroso nanoestructurado.....	97
5.1 Introducción	98
5.2 Detalles Experimentales.....	101
5.3 Resultados y Discusión	102
5.3.1 Simulación numérica	116
5.4 Conclusión	121
Conclusiones Generales	122
Referencias del cuerpo de la tesis	125
ANEXO.....	130
Criterios de análisis de factores.....	130
Etapas del análisis de factores.....	131
Procedimiento matemático.....	131
Análisis de componentes principales.....	131
Transformación al blanco.....	134
Métodos para determinar el número de factores.....	136
Métodos que incluyen el error experimental.....	137
Método Secuencial (MS)	138
Agradecimientos	139

Índice de Figuras

Figura 1.1: Espectro en derivada de energía cinética de los electrones (E) emitidos por irradiación con un haz de electrones de 900 eV de energía cinética. En los insertos se muestran espectros ejemplos de espectroscopia de electrones secundarios (SEES) y de pérdida de energía electrónica (EELS) en modo integrado. (pág. 22)

Figura 1.2: Esquema del mecanismo de emisión Auger para la desexcitación de un ion al estado gaseoso, a) ionización y excitación del átomo b) desexcitación y emisión Auger. (pág. 23)

Figura 1.3: Dependencia energética del camino libre medio inelástico de los electrones (pág. 24)

Figura 1.4: Esquema de las energías involucradas en la emisión Auger KLL de un electrón en un sólido (izquierda) y otra que involucra niveles de la banda de valencia (derecha). (pág. 26)

Figura 1.5: Diagrama de bloques del equipo Perkin Elmer modelo PHI 590 (pág. 30)

Figura 1.6: Perfiles de corriente para distintas condiciones de barrido y energía del haz de electrones (pág. 31)

Figura P1.1: Esquema de las bandas de energía para metales (izquierda) y no metales (derecha) que muestra las energías relevantes en la emisión electrónica. ϕ es la función trabajo, U es la mínima energía de ligadura, I el potencial interno, E_c el fondo de la banda de conducción, E_v el tope de la banda de valencia. $E(E')$ es la energía cinética del electrón dentro (fuera) del sólido. (pág. 39)

Figura P1.2: Diagrama que esquematiza la tendencia energética de los orbitales atómicos del proyectil y blanco cuando se forma la cuasimolécula, en el límite de distancia proyectil blanco igual a cero (representado en la escala de la izquierda) se muestran los niveles de "átomo unido" (pág. 42)

Figura P1.3: Esquema del proceso de aceleración Fermi Shuttle. P: proyectil, T: átomo blanco, V: velocidad del ion incidente P: captura de un electrón del electrón por el proyectil y subsecuente aceleración hacia el blanco a 2V. T reflexión en el blanco y aceleración hacia el blanco. (pág.43)

Figura P1.4: Esquema de la celda de Knudsen utilizada para evaporar las películas de AlF_3 *in situ*. (pág. 46)

Figura P1.5: Evolución de la amplitud pico a pico para las señales Auger de Cu LMM y F KLL con la deposición de AlF_3 (pág. 48)

Figura P1.6: Evolución del espesor de AlF_3 con la relación entre la señal Auger de F y Al. (pág. 48)

Figura P1.7: Imágenes STM de AlF_3 evaporado sobre un monocristal de cobre (001) a distintos cubrimientos; (a) 0,75 MC, (b) 0,85 y (c) 1,25 ML [21] (pág. 49)

Figura 2.1: Emisión de electrones secundarios vs energía cinética para diferentes iones impactantes y distintas energías. Las líneas verticales representan el máximo de energía esperado para una neutralización Auger [26]. Para He^+ y para Ne^+ la menor energía corresponde a 1,5 keV. (pág.53)

Figura 2.2: Espectros de energía para Li^+ , He^+ , Ne^+ and Ar^+ incidente con una energía de 5 keV en Cu(100). Los espectros están corregidos por la transmisión del analizador. (pág.54)

Figura 2.3: Comparación entre espectro de electrones secundarios inducidos por bombardeo de Ar^+ y Li^+ a 5 keV sobre Cu (001) y Cu policristalino. (pág.57)

Figura 3.1: Espectros de pérdida de energía de electrones de Cu(001). Inserto: evolución de las líneas Auger a lo largo del crecimiento. (pág.63)

Figura 3.2 Evolución de la película de AlF_3 para distintos procesos de calentamiento seguidos mediante AES y SEES inducido por bombardeo con Ar^+ (pág. 65)

Figura 3.3: Emisión de electrones secundarios de AlF_3 inducida por bombardeo con distintos iones. (pág.66)

Figura 3.4: Resultados de aplicar factor análisis a los espectros de emisión electrónica por bombardeo de AlF_3 con iones He (izquierda) y Ar (derecha). Panel superior izquierdo de cada figura: bases linealmente independientes obtenidas. Panel superior izquierdo: porcentaje de cada base que compone cada espectro. Panel inferior: reproducción de espectros experimentales de emisión para iones de 2 keV y 5 keV (pág. 67)

Figura 3.5: Comparación bases l y h obtenidas mediante FA para iones keV. (pág. 68)

Figura 3.6: En rojo la densidad de estados calculada para AlF_3 (50), La energía de la ionización de los distintos iones se señala con líneas horizontales. (pág.69)

Figura 3.7: Esquema de bandas de valencia (BV) y conducción (BC), electrones (círculos negros) y huecos (círculos blancos). Se consideraron para el cálculo electrones en la banda de conducción de hasta 10 eV por sobre el nivel de vacío. (pág.70)

Figura 3.8: (a) Esquema del proceso de decaimiento de excitones con emisión de electrones Auger desde la banda de valencia (BV)(b)puntos rojos: Bases h resultantes de la aplicación de FA a los espectros de SEE por bombardeo con iones He y Ar y promedio de los espectros para bombardeo con Ne. Línea continua negra: Espectro de emisión secundaria calculada teniendo en cuenta decaimiento de excitones. (pág.71)

Figura 3.9: (a) Esquema de las transiciones consideradas para el cálculo del espectro teórico (b) Línea continua negra: espectro de energía de pérdida calculado, rombos abiertos: Espectro experimental de pérdida de energía electrónica correspondiente a la figura 3.1. (pág.71)

Figura 3.10: Espectros de electrones secundarios producidos por bombardeo electrónico. Se han superpuesto las bases 1 y 2 obtenidas del bombardeo con He^+ . (pág. 72)

Figura P2.1: Esquema de la celda electroquímica de anodizado. Se muestran las hemireacciones electroquímicas y las conexiones eléctricas A: amperímetro y RC: un circuito regulador de corriente. F: fuente de tensión continua (pág.76)

Figura P2.2: curvas I-V típicas para sustratos de silicio tipo p (a) y tipo n (b) (pág.77)

Figura P2.3: Mecanismo de la oxidación del Si durante la formación del Si poroso propuesto por Lehmann y Gösele [78]. (pág.)

Figura P2.4: Esquema y corte de la celda utilizada para la producción de las muestras de Silicio poroso Ia: sección superior Ib: sección inferior. V: Tornillos, VI: Cátodo de Pt VII: Arosello de viton VIII: Oblea de Si IX: Contacto ánodo X: Arosello de goma. (pág.80)

Figura 4.2: Espectros de emisión de electrones secundarios de una muestra gruesa de SiPN (a), silicio mesoporoso (b) y otra de silicio macroporoso (c). Las líneas llenas corresponden a la SEE producida por el bombardeo electrónico, y las punteadas para el caso de bombardeo simultáneo con iones y electrones. En los insertos se observa la evolución temporal del efecto. Las flechas hacia arriba (abajo) indican encendido (apagado) del cañón iónico. (pág.83)

Figura 4.2: (a) Líneas llenas: evolución de la señal de SEE para distintas corrientes del haz primario de electrones después de apagar el canon de iones. Líneas punteadas: resultado del ajuste con la ecuación 1. La flecha indica el sentido de crecimiento de la corriente del haz de electrones. (b) representación esquemática del proceso de carga durante la exposición a los haces iónicos y electrónicos. (pág.84)

Figura 4.3: (a) Efecto de la iluminación sobre la SEE inducida por bombardeo electrónico en un semiconductor típico tal como nitruro de aluminio no estequiométrico (b) Efecto correspondiente en una muestra de SiPN. (pág.87)

Figura 4.4: Esquema de la densidad de carga en la muestra de silicio SiPN bajo bombardeo electrónico (a), y bajo bombardeo iónico y electrónico (b); la carga de los iones permanece en una delgada capa superficial. El carácter balístico del transporte se torna relevante en la capa superficial. (pág.89)

Figura 4.5: Espectros simulados de SEE, considerando la distribución de cargas de la Figura 4.3 y comportamiento balístico. Los distintos espectros corresponden a condiciones de carga positiva creciente producto del bombardeo iónico (pág. 90)

Figura 4.6: Evolución de los espectros FT-IR de una muestra de silicio nanoporoso tipo-p recocido a 200°C. Inserto: líneas y círculos llenos: Absorbancia IR del O en la muestra; línea de puntos y círculos llenos: relación de señales Auger óxido de silicio/silicio (pág. 92)

Figura 4.7: Dependencia del coeficiente de reducción de la señal de SEE por bombardeo iónico en función del tiempo de oxidación de las muestras nanoestructuradas. (pág.93)

Figura 4.8: Imágenes SEM electrónicamente invertidas: en la fila superior de izquierda a derecha: antes durante y luego del bombardeo con iones. Fila inferior: el haz iónico es barrido (pág.94)

Figura 4.9: izquierda mapa de corrientes del haz de iones Li obtenidas a partir de una grilla de 45 puntos. Se observan (arriba y a la derecha de la imagen del mapa) los perfiles de corriente en dos cortes perpendiculares según las direcciones indicadas. Derecha: imagen de SEM en corriente absorbida de la muestra bombardeada con el mismo haz de iones. (pág.95)

Figura 5.1: Espectro de absorbancia infrarroja de una muestra de SiPN [5] y otra de a:Si-H. (pág.98)

Figura 5.2: Esquema de la constitución del SiPN (pág.99)

Figura 5.3: Espectro de efusión de hidrógeno de una muestra recién preparada de silicio poroso. La velocidad de calentamiento fue de 7 °C /min. [83]. (pág.100)

Figura 5.4: evolución de la presión parcial de hidrógeno con el tiempo al encender el cañón de electrones a 2 keV de energía y 2 μ A. (pág.102)

Figura 5.5: Evolución de la presión parcial a la que se le han superpuesto líneas horizontales y verticales que indican respectivamente los valores de presión producido por el desgase del cañón de electrones (P_{EE}) y del instante de encendido del cañón de electrones. El inserto muestra en escala logarítmica la evolución del aporte debido exclusivamente a efusión desde la muestra, resultante al sustraer P_{EE} y hacer $t_0=0$. (pág.103)

Figura 5.6: Evolución de la presión parcial durante irradiación electrónica a distintas condiciones de energía y corriente del haz. En líneas rojas se muestran los ajustes lineales en escala logarítmica. (pág.104)

Figura 5.7: Comparación entre los ajustes de los datos experimentales de desorción (en círculos abiertos) con los ajustes que resultan de las ecuaciones 2 y 3 para el caso cinéticas de 1º (línea discontinua roja) y 2º orden (línea continua azul). El ajuste con línea negra corresponde a una cinética de dependencia potencial con potencia -2/3. (pág.105)

Figura 5.8: evolución de la presión parcial de hidrógeno para un haz 2 keV y 2 μ A. El área de barrido fue variada entre 0,02 y 2 mm². (pág.106)

Figura 5.9: Izquierda: evolución temporal de la luminosidad de la zona catodoluminiscente. Derecha: de izquierda a derecha y arriba hacia abajo fotogramas tomados con un segundo de diferencia. (pág.107)

Figura 5.10: Fracción de incremento de la señal EPR con $g=2,0055$ para distintos tiempos de bombardeo electrónico. Inserto: espectros EPR para la muestra sin exposición (línea continua negra) y para la muestra luego de 20 minutos de exposición (línea de puntos roja). (pág.108)

Figura 5.11: Espectros de emisión de UPS. En líneas de puntos se muestran los espectros adquiridos luego de tiempos de bombardeo de entre 5 y 40 min. En línea continua se muestra el espectro luego del recocido de la muestra a 600 C (pág.112)

Figura 5.12: Esquema del espacio de configuraciones del sistema Si-H. En línea celeste continua, evolución para SNP, en línea discontinua roja evolución para a-Si:H. La coordenada Q_1 representa la situación de Si ligado a H y la Q_2 corresponde al caso de enlaces colgantes de Si y formación de H_2 . E_{SLEFS} es la energía provista por la recombinación directa de portadores y $E_{t\acute{e}rmica}$ la barrera energética para revertir el efecto SW. (pág.116)

Figura 5.13: Esquema de bandas de los fenómenos que describe el modelo (1) Generación de pares electrón hueco por acción del bombardeo electrónico, (2) Termalización de los portadores hasta los bodes de banda (3) SLEFs generados por la recombinación bimolecular de portadores, generación de estados asociados a enlaces colgantes en torno al centro del gap (4) Procesos intervinientes en la recombinación monomolecular: Captura de electrones desde la banda de conducción (BC), emisión de huecos a la banda de valencia (BV), emisión de electrones a la banda de conducción y captura de huecos desde la banda de valencia. (pág.117)

Figura 5.14: línea negra; Evolución de la densidad de estados en el gap calculada numéricamente, línea roja: Evolución de la ocupación con el tiempo (pág.119)

Figura 5 15.: Evolución temporal calculada de la densidad de enlaces colgantes (pág.120)

Figura 5.16: Presión parcial de hidrógeno calculada (pág.121)

Resumen

La producción masiva de dispositivos micro y nanoelectrónicos motiva la continua búsqueda de materiales que hagan posible la reducción de costos mediante la miniaturización de componentes. Tanto en las operaciones típicas de producción a gran escala como en las técnicas de análisis de superficies el bombardeo con partículas energéticas (iones y electrones) son procedimientos usuales. La interacción de estas partículas con las superficies de interés produce entre otros fenómenos la emisión de electrones secundarios. Debido a que estos electrones son eyectados del material con muy baja energía cinética, ofrecen información de cómo se ven afectadas las capas atómicas más superficiales de los materiales al ser bombardeados. En este sentido, es importante caracterizar materiales con interés nanotecnológico (tales como son las películas delgadas de Fluoruro de Aluminio y el Silicio poroso nanoestructurado) en cuanto a la respuesta de su emisión electrónica cuando son sometidos a bombardeo iónico y/o electrónico.

Se realizan primeramente experimentos tendientes a caracterizar la emisión de electrones secundarios producto del bombardeo con iones Ar^+ , Ne^+ , He^+ y Li^+ de entre 1 y 5 keV de un sustrato de Cu monocristalino en la cara (001). Los espectros de electrones secundarios resueltos en energía obtenidos, reflejan para los casos de He^+ y Ne^+ picos estrechos asociados a un mecanismo de emisión potencial (Neutralización Auger). En el caso de los espectros correspondientes al bombardeo con Ar^+ y Li^+ los espectros muestran estructuras anchas (denominadas colas) cuya extensión aumenta con la energía cinética de los iones. Esto indica la existencia de un mecanismo cinético que genera electrones de alta energía en el cual las velocidades y el tiempo de supervivencia de los iones desempeña un papel importante. El modelo en cuyo marco se entienden los resultados experimentales es el mecanismo de aceleración electrónica denominado Fermi-Shuttle.

Conociendo la respuesta del sustrato en cuanto a la emisión de electrones secundarios, se estudian luego las características propias de películas delgadas de AlF_3 bombardeadas con iones lentos de gases nobles (Ar, Ne, He). Se estudia la estabilidad de las películas evaporadas in situ sobre cobre (001) con la temperatura. Los espectros obtenidos para cada ion fueron analizados mediante el método de análisis de factores para separar mecanismos que evolucionan con la energía del ion de diferente manera. La información obtenida por este método permite la identificación de un mecanismo de emisión presente para He y Ar que resulta ser el único en el

caso de Ne. Se propone que este mecanismo es producido por el decaimiento de excitones generados durante el bombardeo.

Una vez identificados los mecanismos de emisión electrónica bajo bombardeo iónico en el AlF_3 se analizan los procesos de emisión en Si poroso, otro material con numerosas aplicaciones en microelectrónica y fotónica. Se caracterizan las propiedades de emisión de electrones secundarios de Si poroso cuando es bombardeado con iones y electrones. Se observa una disminución del coeficiente de emisión de electrones secundarios durante este bombardeo simultáneo. Se estudia la magnitud de este efecto para distintos tamaños de la estructura porosa, distintas condiciones de oxidación y bajo iluminación. Los resultados obtenidos son entendidos en términos de un modelo de desarrollo de dipolos dinámicamente sostenidos cuyo momento dipolar se incrementa con el bombardeo iónico. El efecto es favorecido por el transporte balístico de electrones en el interior de la estructura porosa. El efecto observado permite su aplicación en un sistema SEM para el monitoreo de haces de partículas cargadas.

El silicio poroso nanoestructurado es un material con una gran superficie específica. Este nanocompuesto se obtiene mediante un proceso de disolución electroquímica durante el cual se incorpora hidrógeno en la superficie porosa. Se estudia el efecto del bombardeo electrónico sobre la exodifusión del hidrógeno en ultra alto vacío con el objeto de analizar la estabilidad de las propiedades del silicio poroso nanoestructurado en dicha condición de trabajo. Se encuentra que la cinética de la exodifusión no puede ser explicada mediante procesos térmicos. Se propone un mecanismo basado en la existencia de fluctuaciones de alta energía y muy corta duración que ocurren durante la recombinación bimolecular de portadores. El proceso es autolimitante debido a la generación de enlaces colgantes que acompaña a la efusión de hidrógeno, y que provee mecanismos más eficientes de recombinación monomolecular en detrimento de los eventos bimoleculares.

▫ **Introducción General**

El desarrollo de la electrónica a escalas cada vez más reducidas es una tendencia actual que no parece que vaya a revertirse en el mediano o corto plazo. El paradigma de la miniaturización de los componentes electrónicos conduce a la búsqueda de materiales aislantes, conductores y semiconductores que sean capaces de operar en condiciones cada vez más exigentes en cuanto a tiempos de respuesta y temperaturas de operación. Por otra parte, la producción masiva de tales componentes impone limitaciones de orden práctico que pueden ser salvados recurriendo a sistemas microscópicamente manipulables que produzcan naturalmente estructuras de tamaño adecuado. De esta manera un monocristal de un metal o semiconductor puede con relativa facilidad convertirse en una plantilla sobre la cual un adsorbato crezca de forma de producir un arreglo útil o bien si es sometido a un proceso electroquímico lograr la disolución selectiva de dicho material para controlar su estructura.

La demanda masiva de componentes microelectrónicos, cuyos representantes más emblemáticos son los actualmente ubicuos microprocesadores, ha ido aumentando a lo largo de los años a un ritmo sostenido. Para ejemplificar esta situación sin recurrir a comparaciones con etapas de la computación más antiguas, vale citar el caso de la década 1993-2003. Para el año 1993 la Organización de las Naciones Unidas y la Unión Internacional de telecomunicaciones reportan [1] para el mundo desarrollado un estimado de 133 millones de computadoras personales (19 millones en países en vías de desarrollo), en cuanto a teléfonos celulares; 29 millones (5 millones) y un número de usuarios de Internet de solo 10 millones (medio millón). En la década transcurrida hasta 2003 el número de computadoras personales se multiplico por 3 (y casi por 10 en los países emergentes). En el caso del número de teléfonos celulares estas cifras se multiplicaron por 30 (por 150 en países emergentes) y, notablemente en el caso del número de usuarios de internet la cifra se multiplicó por 40 (y por 560 en el mundo en desarrollo). Aunado a esto, la tendencia a la portabilidad es cada vez más importante y sobre todo evidente en el caso de la telefonía celular. Toda esta demanda recae actualmente sobre un número reducido de empresas, cuya carrera por disminuir costos de producción ha contribuido aun más a la miniaturización. En el año 1965, G. Moore enunció que aproximadamente cada 18 meses se duplica el número de transistores en un circuito integrado [2]. Esta predicción empírica se ajusta aún hoy en día, luego de más de 4 décadas después, al desarrollo de microprocesadores.

Los procesos corrientes para la producción masiva de dispositivos microelectrónicos involucran:

- Deposición de un material; en el cual se crece, se cubre o se transfiere un material útil. Entre las tecnologías disponibles para lograr tales fines pueden citarse la deposición

química en fase vapor (CVD), deposición física en fase vapor (PVD), deposición electroquímica (ECD), epitaxia de haces moleculares (MBE) y más recientemente deposición de capas atómicas (ALD) entre otros.

- Procesos de remoción; en los cuales se remueven grandes cantidades de material o bien regiones específicas, son usuales procesos de ataque seco (*dry etching*) y húmedo así también como pulido químico-mecánico (CMP). También se emplean, aunque en menor proporción, técnicas de abrasión iónica como el decapado o el *ion milling*.
- Transferencia de patrones; estas técnicas dan forma o alteran formas existentes del material depositado para funcionalizarlo, estos procedimientos son usualmente conocidos como litografías. Durante la litografía convencional o fotolitografía la superficie se cubre con un compuesto químico llamado fotoresina que cubre la oblea formando una película. Esta película se procesa en una máquina secuenciadora que enfoca, alinea y mueve una máscara exponiendo determinadas porciones de la oblea a luz de longitud de onda corta. Las zonas no expuestas son disueltas por una solución reveladora. Después de un proceso de recocado el remanente de fotoresina es removido por un tratamiento con plasma.
- Modificación de las propiedades eléctricas; que incluyen el dopado de regiones para formar transistores ya sea por difusión en hornos o por implantación iónica. Entre estos procesos también se incluye la reducción de la constante dieléctrica de materiales por exposición a luz ultravioleta (UVP siglas del inglés *Ultraviolet photoexposure*).

De entre todos estos procesos, el más importante en cuanto a tamaño de las estructuras se refiere, resulta la litografía. En este sentido, el tamaño mínimo de las estructuras que son capaces de ser reproducidas viene limitado por el fenómeno de difracción de la luz. Este tamaño mínimo (Cd) puede ser expresado como

$$Cd = k \frac{\lambda}{NA}$$

En donde k es un factor adimensional que tiene en cuenta características geométricas del sistema óptico y su valor típico es 1,22; λ es la longitud de onda de la luz utilizada y NA el número de apertura del sistema óptico empleado. Si bien las técnicas de enfoque utilizadas han sido perfeccionadas la variable clave es la longitud de onda de la luz.

Las primeras fuentes de luz empleadas para litografía eran lámparas de mercurio, usualmente en combinación con gases nobles como el xenón, de cuyo espectro se aprovechaba la línea g (435nm) o bien la i (365nm). Con esta tecnología es posible producir detalles del orden de entre los miles y cientos de nm. Para reproducir detalles aun más pequeños fue necesario migrar a

luz de menor longitud de onda, provista por láseres excimer de KrF (248nm) y ArF (193nm) [3]. El uso de estas fuentes, en especial de la última, trae aparejado un problema de orden práctico. El aire comienza a absorber energía para longitudes de onda cercanas a 193nm, alcanzando su máximo de absorción hacia los 185 nm. Otra limitación importante es que debido a que el *band gap* del SiO₂ tiene una energía de aproximadamente 9 eV cualquier radiación más energética que este límite puede producir pares electrón hueco cuya presencia en el proceso resulta sumamente perjudicial. Si bien se hicieron pruebas exitosas con un láser excimer de F₂ (157nm) para litografía de contacto, la baja potencia y los cuidados especiales necesarios para su correcta exposición hace impráctico su uso a escala industrial [4]. Los esfuerzos por lo tanto se concentran en aumentar tanto como sea posible el número de apertura manteniendo el uso de la fuente de ArF, para lo cual se recurre a técnicas que litografía de inmersión. En este proceso se sumerge el sistema en líquidos ultra puros cuyos índices de refracción permiten números de apertura superiores a la unidad. Con este esquema se han logrado recientemente a escala de laboratorio resultados notables como la producción de estructuras de dimensiones menores a 30 nm [5]. Amén de estas posibilidades, los costos de estos sistemas resultan elevados y su control difícil.

Existe por lo tanto una tendencia creciente al uso de técnicas tales como litografía electrónica y decapado por impacto iónico con haces enfocados (FIB).

La electrolitografía es una técnica de producción en la cual al sustituir la luz por un haz de electrones energéticos como medio para lograr la reproducción de patrones, se logra vencer el límite de difracción fotónica y con ello se logra la reproducción de estructuras en un rango de pocos nanómetros. Ya a mediados de los 70 la litografía electrónica demostró la capacidad de escribir líneas y espacios con anchos menores a los 100Å, y existen en la actualidad máquinas comerciales que realizan esta operación cuyo costo de operación resulta 4 veces menor que las actuales de fotolitografía. El principal problema para la implementación de esta tecnología es que el tiempo de procesamiento de cada oblea se multiplica por 10, no obstante, alternativas como la aplicación de múltiples cañones grabadores en paralelo podrán, cuando los costos lo hagan posible, ser utilizados [6].

Los parámetros que determinan cuan ensanchado resultará un patrón respecto del que se desea reproducir son aquellos las interacciones del material con el haz de electrones las cuales pueden resumirse en:

- Dispersión electrónica frontal: Cuando los electrones penetran en el material experimentan una serie de colisiones de bajo ángulo, las que pueden resultar en un mayor

ensanchamiento del perfil del haz de electrones mientras aumenta la profundidad en el material. Esto ocasiona para resinas electrolitográficas un ensanchamiento efectivo en nanómetros del haz de iones que responde a la fórmula empírica $d_f = 0,9 (R_t / V_b)^{1,5}$, donde R_t es el espesor de la película a grabar expresado en nanómetros y V_b es la energía del haz expresada en keV. Como puede verse el efecto disminuye al aumentar la energía del haz de electrones y al disminuir el espesor de las películas. Para otras aplicaciones nanotecnológicas es posible utilizar este efecto para conseguir perfiles con ángulos determinados, sobre todo en el caso de transferencia *lift-off* en el cual se sacrifica material para diseñar las estructuras a reproducir [7].

- **Retrodispersión electrónica:** A medida que el haz de electrones penetra en el material algunos electrones experimentan colisiones de ángulos grandes pudiendo recorrer una distancia significativa hacia afuera del material lo que ocasiona una exposición adicional del mismo. Este efecto es llamado efecto de proximidad. El rango de los electrones, definido como la distancia típica que un electrón viaja en el interior de un material hasta perder toda su energía, depende tanto del material como de la energía del haz de electrones. La fracción de electrones que son retrodispersados es, a los efectos prácticos, independiente de la energía del haz de electrones, mientras que depende del número atómico del material que constituye el sustrato, aumentando para átomos con mayor carga nuclear. La energía que pierden de los electrones puede ser simulada por métodos tipo Montecarlo.
- **Generación de electrones secundarios:** Al disminuir la velocidad de los electrones, la mayor parte de la energía es disipada en forma de electrones secundarios con energías entre 2 y 50 eV. Estos electrones son capaces de romper enlaces con energías de ligadura menores que las de los mismos. Adicionalmente pueden relajar su energía generando otros electrones menos energéticos resultando en una cascada electrónica. Es importante por eso reconocer la contribución de los electrones secundarios a la dispersión en la deposición de la energía de los electrones incidentes y que pueden producir resultados no deseados sobre todo en el caso de aislantes y semiconductores delgados.

La técnica de haces iónicos enfocados (FIB siglas en inglés de *Focused Ion Beams*) se usa particularmente en semiconductores y en el campo de ciencia de materiales para análisis, deposición o ablación de regiones particulares del material. Consiste básicamente en la utilización

de un haz de iones de galio acelerados entre 5 y 50 keV y enfocados por medio de lentes electrostáticos sobre la muestra en un área circular de entre 4 nm y 6 nm de diámetro. El impacto de los iones contra la superficie produce la ruptura del orden cristalino y la remoción del material del blanco y la implantación de iones de galio a unos pocos nm de la superficie [8]. La operación inherentemente destructiva del haz de iones hace posible su uso como herramienta de micromaquinado, medio de interrumpir conexiones eléctricas no deseadas en dispositivos electrónicos y producción masiva de nanografenos (estructuras compuestas de grafeno de dimensiones nanométricas). Actualmente los nanografenos constituyen una promesa en el ámbito de la nanoelectrónica y están además entre los tópicos más en citados en las revistas especializadas en nanociencia [9]. Otra aplicación del bombardeo con iones es su uso para depositar material en una variación del método de deposición química por moléculas órgano metálicas y la generación de compuestos resultantes de reacciones químicas entre superficies y partículas energéticas. Los equipos de FIB suelen poseer adicionalmente un cañón de electrones que permite el estudio de las muestras por microscopia electrónica de barrido.

Todo esto demuestra que el estudio de la interacción entre partículas y la materia es vitalmente importante para el desarrollo de la industria microelectrónica. De hecho, el desarrollo de la electrónica no habría alcanzado los niveles actuales sin un desarrollo paralelo de la Física de Superficies y el entendimiento de los procesos de interacción de partículas con superficies. Así, desde la fabricación hasta la caracterización, los procesos están ligados a este tipo de interacción. Las superficies son bombardeadas con fotones, electrones e iones para producir las estructuras deseadas con los niveles necesarios de pureza y tamaño. A su vez, la emisión inducida por la interacción del material con las partículas energéticas antes mencionadas es utilizada, bajo otro contexto, para caracterizar las estructuras producidas. De este modo así como se emplean haces electrónicos en la escritura electrolitográfica, estos pueden ser utilizados como fuente de excitación. Mediante el uso de un analizador de electrones se puede obtener información química de la superficie. La espectroscopia de electrones Auger (AES) utiliza un haz de electrones para excitar transiciones electrónicas que al decaer emiten fotones, electrones secundarios y electrones Auger, el espectro energético de estos últimos constituye una característica para cada elemento químico [10]. Cuando la fuente de excitación es un haz de rayos x la técnica que surge del análisis de los fotoelectrones arrancados de niveles electrónicos internos de los átomos se denomina XPS, esta técnica ofrece la ventaja de poder inferir con mucha precisión los estados de oxidación de los elementos y a partir de allí determinar su fórmula química empírica. En otro ejemplo, el

bombardeo con iones, conjuntamente con análisis de la masa atómica de los iones resultantes de la colisión, permite la aplicación de una técnica analítica llamada espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS). Esta técnica permite determinar la presencia de un elemento en una superficie en concentraciones de hasta una proporción de una parte por billón [11]. El bombardeo con iones, al igual que las otras partículas energéticas mencionadas, produce la emisión de los llamados electrones secundarios.

La emisión de electrones secundarios inducida por el bombardeo iónico se conoce y se ha estudiado por más de un siglo, con publicaciones tan tempranas como en el año 1899 [12], y es un tópico que se ha mantenido vigente incluso desde antes de la aparición de la mecánica cuántica [13-15]. De esta forma, principalmente en metales, se han identificado varios mecanismos de producción de estos electrones. Estos mecanismos han sido divididos, de acuerdo a su fuente de energía, en dos grupos principales: mecanismos cinéticos y mecanismos potenciales [16]. Entre los mecanismos potenciales cabe destacar el proceso de neutralización Auger [17], en el cual un electrón atraviesa la barrera de energía de la superficie por efecto túnel y neutraliza al ion incidente y la energía potencial liberada es tomada por un segundo electrón del sólido que puede ser eyectado al vacío. Si el segundo electrón pertenece al ion incidente, entonces el proceso recibe la denominación de desexcitación Auger (AD por las siglas en inglés *Auger Deexcitation*). Otros mecanismos, como la emisión cinética producida por colisión directa entre el proyectil incidente y los átomos del blanco son importantes para iones incidentes rápidos de masa pequeña [18] debido a la gran diferencia de masas. Por otra parte, la promoción de niveles atómicos interiores debida a la energía cinética de los iones impactantes [16] es actualmente un modelo aceptado para la emisión de electrones secundarios (SEE por las siglas en inglés de *secondary electron emission*). No obstante la enorme cantidad de trabajo dedicada al estudio de la misma, la generación de electrones secundarios no es un tema cerrado y continuamente se están descubriendo nuevos mecanismos, por ejemplo han sido propuestos recientemente el decaimiento de plasmones excitados (en Al) [19] y excitones (en grafito pirolítico altamente orientado) [20] inducidos por bombardeo iónico. El foco de esta tesis se encuentra justamente en los procesos de emisión de electrones secundarios y en el efecto del bombardeo electrónico de materiales nanoestructurados.

Para entender los procesos de generación de electrones y sus posibles aplicaciones se han elegido para este trabajo de tesis, sistemas con características netamente diferentes. Así, inicialmente se caracterizó un metal puro simple como Cu(001) en el que se demostró que los mecanismos de generación de electrones comunes no permiten explicar por completo su

comportamiento. Se estudió posteriormente un aislador, AlF_3 y un semiconductor nanoestructurado como el Silicio nanoporoso.

La emisión electrónica secundaria en Cu se estudia desde hace mucho tiempo [21] y, para el caso de aquella inducida por bombardeo con iones ha sido razonablemente caracterizada [22,23]. Es, por lo tanto, conocido el hecho de que al bombardear con iones de gases nobles, el proceso de neutralización Auger es el mecanismo principal de generación de electrones para iones livianos como He e incluso Ne, en tanto que para el caso de Ar y Li, la emisión es eminentemente cinética. Se observa en los espectros de emisión de electrones secundarios inducidos por bombardeo con ciertos iones en particular la presencia de electrones de alta energía [24]. El mecanismo de generación de dichos electrones es un proceso que no contaba hasta el momento con una explicación satisfactoria. En este trabajo, combinando adecuadamente iones con masas similares y diferente energía de ionización se propone una explicación [25] para la generación de estos electrones (capítulo 2)

La SEE en aislantes, como y mencionamos, ha sido menos estudiada debido a problemas relacionados con la carga de las muestras. Para trabajar sobre AlF_3 , un material interesante desde el punto de vista tecnológico, debido a su capacidad para producir aluminio metálico al ser bombardeado con electrones y producir por electro litografía detalles de dimensiones nanométricas [26-33] fueron crecidas películas delgadas de este aislador sobre Cu. El caso del AlF_3 es paradigmático en este tipo de estudio. En efecto, la interacción con partículas energéticas modifica el material, lo que es deseado desde el punto de vista de la litografía, pero extremadamente negativo desde el punto de vista de la caracterización. Estudiar el material sin transformarlo en algo diferente es un desafío en este caso. En esta parte del trabajo se caracterizan mediante espectroscopia Auger y espectroscopia de electrones secundarios (SEES) inducida por iones la estabilidad de las películas producidas calentados en distintas condiciones, este estudio puede verse en el capítulo 3. En el caso de la emisión de electrones se identificó un mecanismo de emisión no reportado previamente para este sistema relacionado con el decaimiento de excitones (Capítulo 3)

El trabajo de tesis continúa con el análisis de los efectos producidos en a la emisión de electrones secundarios por bombardeo con iones y electrones (capítulo 4) y la alteración bajo irradiación electrónica (capítulo 5) de en un sistema muy poco estudiado desde el punto de vista de su interacción con partículas energéticas. Este material es el silicio poroso (SP) y en particular el

interés se halla centrado en el silicio poroso nanoestructurado (SiPN). El silicio en esta forma presenta varias características interesantes en cuanto a biocompatibilidad y eficiente luminiscencia. Otra característica que presenta este material es la posibilidad de ser utilizado en la construcción de sensores, microreactores, dispositivos fotónicos y un largo etcétera [34-43]. Al tratarse de un material nanoestructurado, tiene características topográficas y electrónicas nuevas; se ha demostrado que los emisores de efecto de campo fabricados con silicio poroso tipo n [44] y los dispositivos electroluminiscentes fabricados con PS operan como emisores superficiales de cátodo frío [45]. Más aún, se ha demostrado la generación de plasma dentro de la estructura porosa [46]. Todas estas características son útiles para la fabricación de visores planos de plasma y de emisión de campo [47]. Otra característica del silicio poroso nanoestructurado recién preparado es poseer hidrógeno en su superficie, este cubrimiento es susceptible de ser alterado por bombardeo electrónico. Estudiando la emisión de H₂ bajo bombardeo electrónico se ha comprobado que la exodifusión de hidrógeno esta mediada por la recombinación directa de portadores, conjuntamente con un proceso de generación de enlaces colgantes, análogo al fenómeno de Staebler-Wronski para silicio amorfo hidrogenado [48].

La particular estructura espacial y electrónica del silicio poroso nanoestructurado genera una respuesta muy interesante de la emisión electrónica bajo el bombardeo de iones y electrones. El entendimiento de este mecanismo (capítulo 4) ha posibilitado proponer a este material como parte de un método de monitoreo de centrado y enfoque de haces de iónicos. Los resultados de este capítulo condujeron a la presentación de una patente actualmente en trámite [49] que puede consultarse en el anexo II

Referencias de la Introducción

1. **ITU World Telecommunication Indicator Database.** [En línea]
<http://www.itu.int/wsis/tunis/newsroom/background/missinglink-highres-e.pdf>.
2. **G.E. Moore.** *Cramming more components onto integrated circuits.* 08/04/1965, Electronics, Vol. 38.
3. **R. Pätzelt.** Vacuum and thin films, Marzo 1999, págs. 30-33.
4. **U. Stamm, I. Bragin, S. Govorkov, J. Kleinschmidt, R. Pätzelt, E. Slobodtchikov, K. Vogler, F. Voss, D. Basting.** 1999. Proceedings of the 1999 SPIE symposium on Emerging Lithography Technologies III. Vol. 3676, págs. 816-826.

5. **A. Hand.** Semiconductor international. [En línea]

http://www.semiconductor.net/article/207786high_Index_Lenses_Push_Immersion_Beyond_32_nm.php.

6. **S.A. Campbell.** Non optical lithographic technics. *Science and engineering of microelectronic fabrication 2da edición.*: Oxford University Press, 2001.

7. **M. Hatzakis.** 1975, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 12 (6), págs. 1276-1279.

8. **J. Orloff, M. Utlaut, L. Swanson.** *High Resolution Focused Ion Beams: FIB and Its Applications.* Springer Press, 2003.

9. **A. Böttcher, M. Heil, N. Stürzl, S.S. Jester, S. Malik, F. Pérez-Willard, P. Brenner, D. Gerthsen, M.M. Kappes.** 2006, Nanotechnology, Vol. 17, págs. 5889-5894.

10. **D. Briggs, M.P. Seah** *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy.*: John Wiley & Sons. , 1983.

11. **A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, H. W. Werner.** *Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends.* New York: Wiley, 1987.

12. **P.M. Villard.** 1899, J. Phys. Theor. Appl., Vol. 8, pág. 1899.

13. **E. Rutherford.** 1905, Philos. Mag., Vol. 10, pág 193.

14. **C. Früchtbauer.** 1906, Phys. Z., Vol. 7, pág. 153.

15. **J.J. Thompson.** 1904, Proc. Cambridge Philos. Soc. , Vol. 13, pág. 49.

16. **R.A. Baragiola.** J.W. Rabalais (Ed.). *Low-Energy Ion-Surface Interactions.* John Wiley & Sons, 1994. (capítulo 4).

17. **H.D. Hagstrum.** 1954, Phys. Rev. 96, pág. 336.

18. **R.A. Baragiola, E.V. Alonso and H. Raiti.** 1982, Phys. Rev. A, Vol. 25, pág. 1969.

19. **R.A. Baragiola, C.A. Dukes.** 1996, Phys. Rev. Lett, Vol. 76, pág. 2547

20. **N. Bajales, L. Cristina, S. Mendoza, R.A. Baragiola, E.C. Goldberg, J. Ferron.** 2008, Phys. Rev. Lett., Vol. 100, págs. 227604-1–4

21. **I.G. Barber.** *Secondary Electron Emission from Copper Surfaces.* 1921, Phys. Rev., Vol. 17, págs. 322-338.

22. **G. Spierings, et al.** 1995, Phys. Rev. Lett., Vol. 74, pág. 4543.

23. **B. van Someren, H. Rudolph, I.F. Urazgil'din, P.A. Zeijlmans van Emmichoven, A. Niehaus.,** 1997, Surf. Sci., Vol. 391, pág. L1197.

24. **R.A. Baragiola, E.V. Alonso, A. Oliva, A. Bonanno, F. Xu.**1992, Phys. Rev. A, Vol. 45, pág. 5286.

25. **G. Ruano, J. Ferron.** 2008, Nuclear Inst. and Meth. in Physics Res. B, Vol. 266, pág. 4888.

26. **A. Murray, M. Scheinfein, M. Isaacson, I. Adesida.** 1985, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 3, pág. 367.
27. **W. Langheinrich, B. Spangenberg, and H. Beneking.** 1992, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 10, pág. 2868.
28. **H. Watanabe, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matsui, M. Ichikawa.** 1995, *Jpn. J. Appl. Phys*, Vol. 34, pág. 6950.
29. **S. Chen, C.B. Boothroyd, C.J. Humphreys.** 1996, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, pág. 170.
30. **G.S. Chen.** 1999, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 17, pág. 403.
31. **V.I. Nikolaichik.** 1993, *Philos. Mag. A*, Vol. 68, pág. 227.
32. **A. Murray, M. Isaacson, I. Adesida,** 1984, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 45, pág. 589.
33. **G.S. Chen, C.J. Humphreys.** 1997, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 15, pág. 1954.
34. **O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi.** 2000, *Surf. Sci. Rep.*, Vol. 38, págs. 1-126.
35. **H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse.** 2000, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, Vol. 39, pág. 93.
36. **L. Rotiroti, L. De Stefano, I. Rendina, L. Moretti, A. M. Rossi, A. Piccolo.** 2005, *Sensors and Actuators*, Vol. 20, pág. 2136.
37. **M.P. Stewart, J.M. Buriak.** 2000, *Adv. Mater.*, Vol. 12, pág. 859.
38. **R. Ravi Kumar Reddy, I. Basu, E. Bhattacharya, A. Cada.,** 2003, *Current Applied Physics*, Vol. 3, pág. 155.
39. **E. Galeazzo, H.E.M. Peres, G. Santos, N. Peixoto, F.J. Ramirez-Fernandez.** 2003, *Sensors and Actuators B*, Vol. 93, pág. 384.
40. **C. Baratto, G. Faglia, E. Comini, G. Sberbeglieri, A. Taroni, V. La Ferrara, L. Quercia, G. Di Francia.** 2002, *Sensors and Actuators B*, Vol. 77, pág. 62.
41. **R.J. Martín-Palma, V. Torres-Costa, M. Arroyo-Hernández, M. Manso, J.Pérez-Rigueiro, J.M. Martínez-Duart.** 2004, *Microelectronics Journal*, Vol. 35, pág. 45.
42. **W.J. Salcedo, F.J. Ramirez Fernandez, J.C. Rubim.** 2004, *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 60, pág. 1065.
43. **L. De Stefano, I. Rendina, L. Moretti, A.M. Rossi.** 2003, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 100, pág. 271.
44. **M. Takai, M. Yamashita, H. Wille, S. Yura, S. Horibata, M. Ototake.** 1995, *Appl. Phys. Lett*, Vol. 66, pág. 422.
45. **N. Koshida, X. Sheng, T. Komoda.** 1999, *Applied Surface Science*, Vol. 146, pág. 371.

46. **H. L. Tam, E. W. Kung, X. X. Zhang, M. L. K. W. Cheah.** 2003. Optoelectronics, Proceedings of the Sixth Chinese Symposium. pág. 120.
47. **I. Kleps, D. Nicolaescu, C. Lungu, G. Musa, C. Bostan, and F. Caccavale.** 1997, Vol. 111, pág. 228.
48. **D.L. Staebler, C.R. Wronski.** 292, 1977, Appl. Phys. Lett., Vol. 31, pág. 292.
49. “Procedimiento para el monitoreo y centrado de uno o más haces de partículas energéticas”, **Koropeccki; Ferrón; Ruano Sandoval** 12/02/2009 acta P 090100486 En trámite CONICET; UNL ARGENTINA (2009)

CAPÍTULO 1:

Técnicas de Caracterización de Superficies

1.1 Espectroscopias electrónicas

El empleo de electrones permite la exploración de sistemas materiales de dimensiones tan reducidas que de otro modo su conocimiento sería inaccesible. Un ejemplo de esta afirmación lo constituye el microscopio electrónico de barrido inventado en 1931 que hasta el advenimiento de los microscopios de efecto túnel y de fuerza atómica en la década de 1980 permitieron la observación de detalles de las superficies imposibles de resolver mediante la microscopía óptica. A fines de la década de 1940 y principio de la de 1950 con el surgimiento del transistor comenzó el interés en la caracterización de sólidos y superficies y así en una década después se comenzaron a comercializar masivamente espectrómetros Auger (basados en el efecto Auger descubierto la segunda década del siglo XX).

En un sentido amplio se puede considerar a una técnica espectroscopica electrónica como aquella en donde o bien la fuente de excitación del material o bien las partículas analizadas son electrones.

En la Tabla 1.1 se detallan las espectroscopias electrónicas que se utilizaron en esta tesis.

Fuente de excitación	Partícula detectada	
	Electrones	Iones
Electrones	<ul style="list-style-type: none"> •Espectroscopia de electrones Auger (AES) •Espectroscopia de pérdida de energía electrónica(EELS) •Espectroscopia de electrones secundarios (SEES) 	Desorción inducida por electrones
Fotones	Espectroscopia de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS)	
Iones	Espectroscopia de electrones secundarios inducida por iones.	

Tabla 1.1: Técnicas de análisis de superficie empleadas en esta tesis

En la Figura 3.1 se muestra a modo ilustrativo el espectro en energía de los electrones producidos al excitar una muestra de grafito con electrones de 900 eV de energía. En la parte de menor energía (<100 eV) del espectro se observa la emisión de electrones secundarios causados por el bombardeo electrónico. En la parte intermedia se destaca el pico de emisión Auger correspondiente a la transición KLL de los átomos de C. Finalmente las características en la región de mayor energía corresponden a electrones reflejados elásticamente (900 eV) acompañadas de picos correspondientes a pérdidas inelásticas de energía de dichos electrones. El espectro refleja la primera derivada de la señal con la energía que como se discutirá más adelante facilita la identificación de los picos Auger de los elementos que constituyen la superficie. En los insertos de

la figura se muestran ejemplos de un espectro de emisión de electrones secundarios (SEE) y otro de pérdida de energía electrónica (EELS)

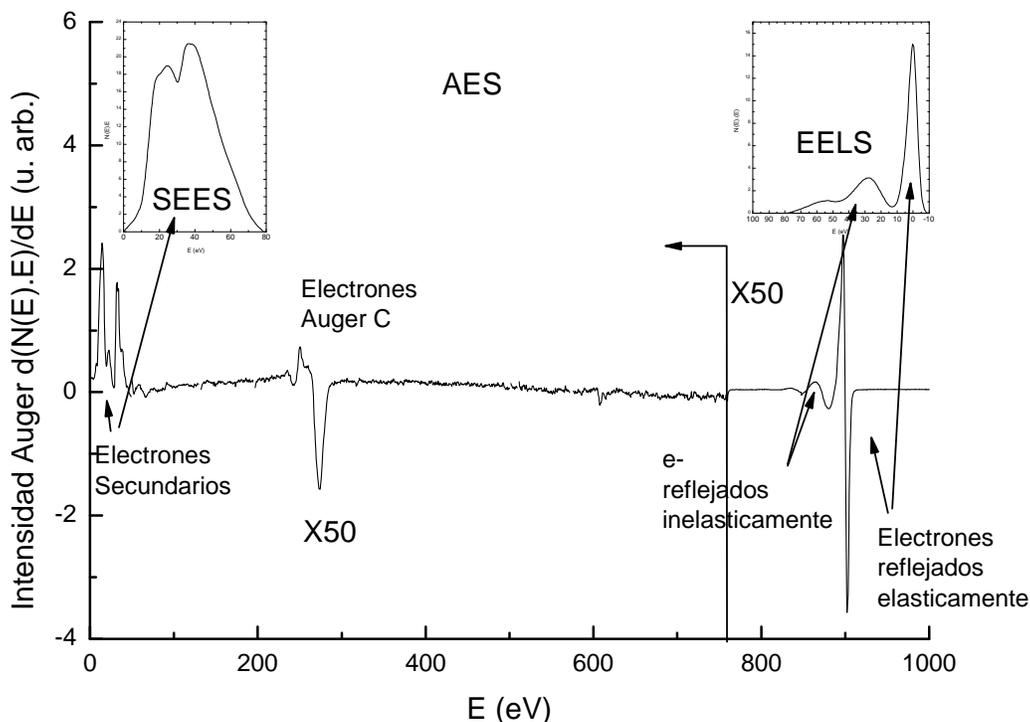


Figura 3.1: Espectro en derivada de energía cinética de los electrones (E) emitidos por irradiación con un haz de electrones de 900 eV de energía cinética. En los insertos se muestran espectros ejemplo de espectroscopia de electrones secundarios (SEES) y de pérdida de energía electrónica (EELS) en modo integrado.

1.1.1 Espectroscopia de electrones Auger

La espectroscopía de electrones Auger (AES siglas en inglés de *Auger Electron Spectroscopy*) está basada en el fenómeno de emisión electrónica reportado por Pierre Auger en los años 1923 y 1925 [1,2] en el cual una desexcitación no radiativa de un ion da lugar a la eyección de un electrón energético denominados electrón Auger. Este efecto, llamado “Efecto Auger” en honor de su descubridor, brinda la posibilidad de identificar elementos a través del análisis de los electrones emitidos. Debido a la naturaleza del efecto, que involucra la interacción de tres estados, elementos cuyo número atómico sea menor que 3 (H y He) no son detectables.

1.1.1.1 Mecanismo de emisión

Si un átomo en la interacción con un fotón (rayos X), o una partícula de elevada energía cinética (electrones o iones) resulta ionizado con la generación de una vacancia en un nivel interno del mismo, la desexcitación puede producirse por una transición radiativa o bien no radiativa.

Durante una transición radiativa ocurre un acomodamiento electrónico en el que un electrón de un nivel superior de energía ocupa la vacancia y la diferencia energética es emitida en forma de un fotón de rayos x. La energía del fotón resultante es independiente del mecanismo de ionización y solo depende de la energía de los estados involucrados, esto posibilita su uso para el análisis químico de muestras. Cuando la excitación es provista por rayos x, la técnica se denomina fluorescencia de rayos X, en tanto que si la fuente de excitación son electrones energéticos se conoce como EDAX. Dado que el camino libre medio de los fotones es mayor a los 100 Å son consideradas técnicas de superficie.

Si la desexcitación procede por la vía no radiativa el hueco generado por la ionización es llenado por un electrón en un nivel superior de energía. La energía excedente del electrón que realiza la transición (la diferencia entre la energía de ambos niveles) es transferida mediante una interacción electrostática a un electrón que puede abandonar el átomo con una energía cinética característica del elemento del que procede (electrón Auger). Este proceso se denomina efecto Auger. El efecto Auger puede ser visualizado para un ion aislado (por ejemplo en fase gaseosa) con ayuda de la Figura 1.2, en ella se esquematiza el proceso antes descrito. Si la vacancia es llenada por un electrón en del mismo nivel (pero de distinto subnivel) la transición se denomina de Coster-Kronig [3], si adicionalmente el electrón eyectado procede del mismo nivel esta recibe el nombre de súper Coster-Kronig.

1.1.1.2 Energía del electrón Auger

El estado final del átomo luego de una transición Auger es doblemente ionizado. Debido a esto, el cálculo de la energía cinética del electrón emitido es complejo. En primera aproximación, la

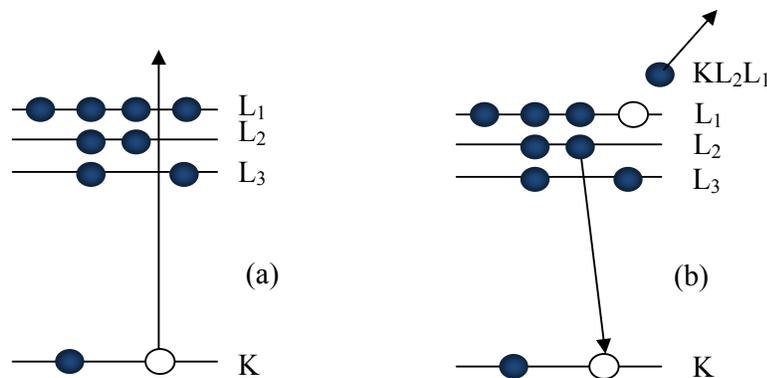


Figura 1.2: Esquema del mecanismo de emisión Auger para la desexcitación de un ion al estado gaseoso, a) ionización y excitación del átomo b) desexcitación y emisión Auger.

energía cinética del electrón Auger en el ejemplo de la Figura 1.2 puede calcularse como:

$$E_{KL_2L_3} = E_K - E_{L_2} - E_{L_3}$$

Donde E_K es la energía del nivel K en el que se produjo la vacancia y E_{L_2} y E_{L_3} son las energías de los niveles L_2 y L_3 respectivamente.

La diferencia entre los niveles energéticos de los electrones en un átomo aislado y aquellos de átomos que se hallan constituyendo un sólido es la existencia de bandas características de energía. Estas bandas son producto de la interacción de los electrones de los niveles más externos (niveles de valencia) con el arreglo periódico de átomos adyacentes. Así mientras las transiciones Auger que solo involucran niveles internos producen espectros de energía similares a los de átomos aislados aquellas en la que interviene la banda de valencia son muy diferentes. El ancho y la estructura de los picos en un espectro Auger para este tipo de transiciones brindan información de la densidad de estados (DOS siglas en inglés de *Density of States*) de la banda de valencia. Siendo los electrones de valencia aquellos que intervienen durante una reacción química y dado que los electrones Auger poseen camino libre medio del orden de unas pocas alturas atómicas estos picos Auger son ideales para el estudio de reacciones químicas sobre superficies [4]. En la Figura 1.5 se muestra el camino libre medio inelástico (la distancia que recorre en promedio un electrón antes de sufrir una colisión inelástica) expresado en monocapas para distintos elementos [5].

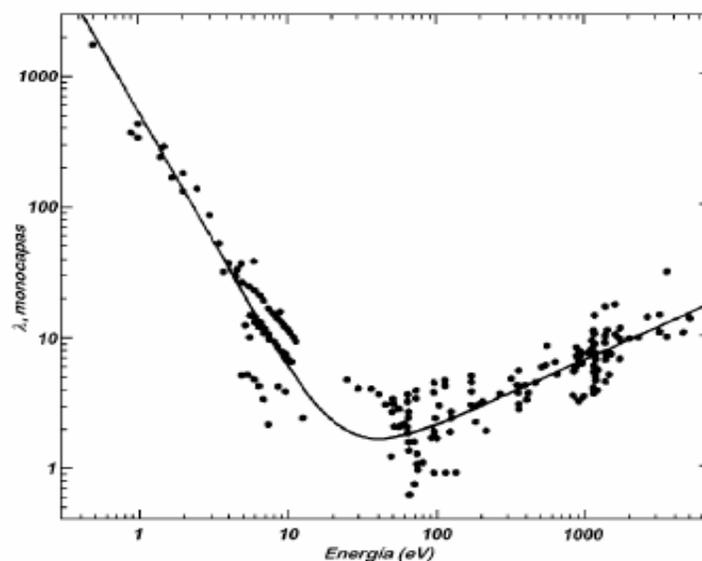


Figura 1.5: Dependencia energética del camino libre medio inelástico de los electrones [5]

Para un sólido, la situación energética es la que describe la Figura 1.6, adicionalmente se muestran dos situaciones de emisión Auger una en la que intervienen solo niveles internos y otra que involucra niveles de valencia. La energía cinética que adquiere el electrón en el primer caso será:

$$E_{KL_1L_2} = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} - \phi_M$$

Y análogamente para el otro caso

$$E_{CV_1V_2} = E_C - E_{V_1} - E_{V_2} - \phi_M$$

En ambas expresiones ϕ_M representa la energía de la función trabajo de la muestra que surge de considerar la energía de los estados internos con referencia al nivel de Fermi en tanto que la energía del electrón se cuenta a partir del nivel de vacío.

La energía cinética máxima para un electrón Auger producido por una transición con la banda de valencia se producirá cuando tanto el electrón transicionante como el emitido provengan de la parte superior de la banda de valencia.

$$E_{\max} = E_C - 2 \cdot E_F - \phi_M$$

El caso de la energía mínima para el electrón se obtiene cuando ambos electrones provienen del fondo de la banda de valencia.

$$E_{\min} = E_C - 2 \cdot E_V - \phi_M$$

Así el ancho del espectro Auger se relaciona con el ancho de la banda de valencia (ζ) mediante

$$E_{\max} - E_{\min} = 2(E_F - E_V) = 2\zeta$$

Para el caso de una transición tipo Coster-Kronig CCV se obtiene que

$$E_{\max} - E_{\min} = \zeta$$

1.1.1.3 Instrumentación

Inicialmente la espectroscopia Auger era usada exclusivamente para obtener la composición de sistemas en fase gaseosa. Es en la década de los 1960 y 1970, con el advenimiento de instrumentos que alcanzaban rangos de ultra alto vacío que la técnica tiene un despegue en cuanto al número de usuarios dado que hizo posible el análisis de sólidos. En la época actual, con el desarrollo de instrumentos compactos y bombas turbomoleculares la técnica ha llegado a la industria, siendo posible encontrar espectroscopios Auger en líneas de control de calidad de la industria electrónica y de semiconductores. Esta espectroscopia ha sido sin duda una de las herramientas que dio origen a lo que hoy se conoce como nanotecnología.

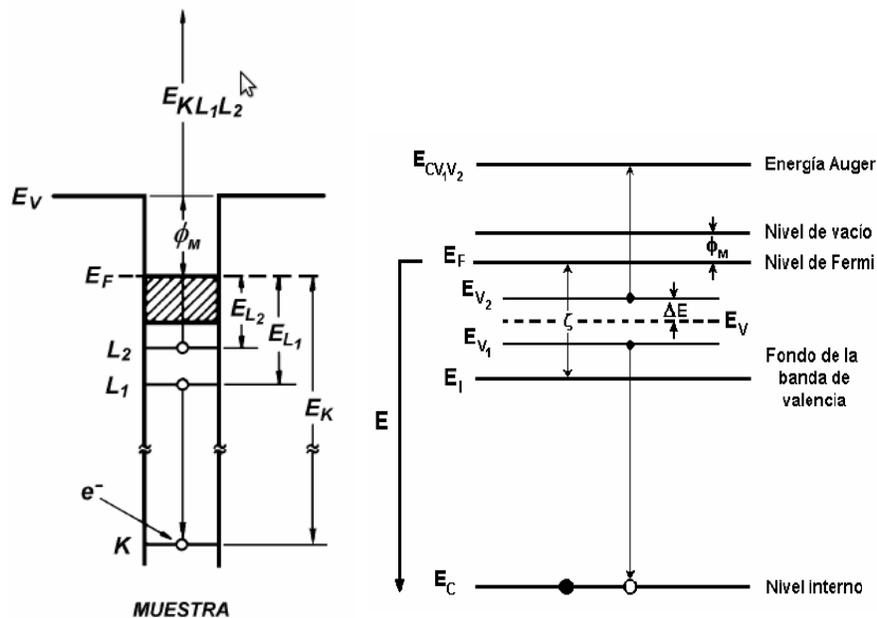


Figura 1.6: Esquema de las energías involucradas en la emisión Auger KLL de un electrón en un sólido (izquierda) y otra que involucra niveles de la banda de valencia (derecha).

1.1.2 Espectroscopia de fotoelectrones inducida por rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS siglas en inglés de *X ray photoelectron spectroscopy*) se excita la muestra mediante radiación monocromática de rayos X [6], lo que produce una emisión de fotoelectrones (elásticos e inelásticos), electrones Auger y electrones secundarios. Se utiliza un analizador de electrones para resolver en energía el flujo de estos fotoelectrones.

Como fuente de excitación se utilizan generalmente rayos X obtenidos de fuentes en las cuales un haz de electrones con energía del orden de los keV impacta sobre un ánodo metálico, originando una radiación de energía característica producida durante la desexcitación radiativa de los átomos del metal. En general se utiliza la línea Mg-K α (1253,6 eV) o la línea Al-K α (1486,6 eV) debido a que presentan una dispersión en energía relativamente baja.

La alta energía de la excitación permite que sean emitidos fotoelectrones desde niveles internos de los átomos, los desplazamientos energéticos que experimentan estos electrones dan cuenta de la modificación del estado de valencia del elemento. En los espectros XPS se observan también líneas Auger y estructuras asociadas a interacciones inelásticas de dichos electrones en el material. Debido a que el camino libre medio de los fotoelectrones de alta energía varía entre 5 nm y 50 nm no se trata de una técnica que muestree exclusivamente la superficie (tal como sería el caso de SEES).

1.2 El Ultra Alto Vacío

Todas las técnicas de análisis de superficies requieren un ambiente de ultra alto vacío (UHV siglas de *Ultra-High Vacuum*) para minimizar la interacción de las superficies estudiadas con materiales externos. El número de moléculas que llegan a una superficie de área A por unidad de tiempo (F) es:

$$F = P / \sqrt{2\pi mk_b T}$$

Para un tiempo de medición razonable para una superficie es de alrededor de 10^4 s. Si se desea tener sobre la superficie menos de la centésima parte de una monocapa depositada en ese tiempo se requiere una presión de 4×10^{-12} Torr. Una presión tan baja como esta está en el rango denominado extremadamente alto vacío (XHV de *extreme high vacuum*). Dado que la mayoría de las moléculas en el gas residual son inocuas para la superficie, una presión de 10^{-10} Torr es suficiente para la mayoría de los experimentos. La densidad de moléculas en el seno de la cámara a esta presión es de 10^6 cm^{-3} y sus caminos libres medios en torno a 10^6 m. Debido al elevado camino libre medio, las moléculas no interactúan entre sí en el seno de la cámara sino que rebotan entre las paredes de la misma. Por lo tanto, las paredes de la cámara determinan las propiedades de la fase gaseosa en la cámara. Las paredes también alojan, en forma de adsorbato, la vasta mayoría de las moléculas de gases en la cámara. Para ilustrar este hecho, si se considera una cámara típica con un volumen de 100 l y una superficie de 1 m^2 el número total de moléculas en la fase gaseosa es de 10^{11} mientras que si las paredes se hallan recubiertas por una monocapa (MC) de gases residuales habrá aproximadamente 10^{21} . Como se observa el número de moléculas en la superficie de la cámara excede al del seno de la cámara en 10 órdenes de magnitud por lo tanto, si se desorbiera la totalidad de las moléculas en las paredes, el aumento de presión en la cámara sería también de 10 órdenes de magnitud. Aun con cubrimientos mucho menores de 1 MC las paredes de la cámara controlan la presión en una cámara de UHV.

1.2.1 Materiales y procedimientos

El hecho de que la presión del sistema esté controlada por la desorción de moléculas desde las paredes de la cámara tiene importantes consecuencias: si parte de la superficie de la cámara se calienta, una enorme cantidad de moléculas se desorberán desde esa parte dando lugar a un súbito aumento de presión. Mantener la condición de UHV durante el calentamiento de alguna parte de la cámara requiere un cuidadoso desgase de la misma en las etapas iniciales de la evacuación de la cámara. El desgase no puede ser realizado una vez que la presión se encuentra cercana o en la condición de UHV. Siguiendo con el ejemplo antes postulado y asumiendo una

velocidad de bombeo de 100 l/s, tomara aproximadamente 10^{10} s remover una monocapa de gas de las paredes si el bombeo se realiza a 10^{-10} Torr mientras que solo demandará 1 s si se realiza a 1 Torr de presión. El cubrimiento natural de gases de superficies expuestas al aire, en particular el de agua, disminuye solamente si la totalidad de la cámara es horneada manteniendo la presión a presiones moderadamente bajas 10^{-4} - 10^{-6} Torr. Las temperaturas típicas de horneado están entre 150-250 °C. Los materiales de construcción de la cámara y todos los elementos en su interior deben soportar estas temperaturas y tener presiones de vapor suficientemente bajas. Otros materiales que no aptos para el trabajo en UHV comprenden goma, plásticos incluyendo el Teflón (por su contenido de Flúor), soldaduras conteniendo Cd y materiales porosos que tienden a liberar gases constantemente proceso a veces conocidos como “fuga virtual”. Los metales de construcción clásicos para UHV son el acero inoxidable para la mayor parte de las piezas de la cámara, cobre para los sellos de las bridas y en zonas donde se desee intercambiar calor, tungsteno para filamentos de iluminación y calentamiento, molibdeno, niobio y tantalio para portamuestras y otros elementos sometidos a elevadas temperaturas, y aleaciones de magnesio/aluminio para aquellas partes del equipo donde se requiere bajo peso. Materiales aislantes adecuados son por ejemplo las cerámicas sinterizadas impermeables hechas de Al_2O_3 , zafiro para una buena conducción térmica combinada con aislación eléctrica, y cerámicas maquinables tales como la Macor. Un buen material flexible para aislación eléctrica es el Kapton, que soporta calentamiento en vacío hasta 250°C.

En estado natural, el acero inoxidable del que está compuesta la cámara posee una gran cantidad de hidrógeno disuelto, el mismo desgasifica muy lentamente durante el horneado normal del sistema por lo tanto las paredes del sistema actúan como una fuente de hidrógeno a lo largo de muchos años. Así, el hidrógeno es el principal componente del gas residual en un sistema bien horneado. El hidrógeno atómico se origina de la disociación de la molécula de hidrógeno en los filamentos calientes del analizador de gases residuales (RGA) y en los sensores de presión Bayard-Alpert. Otros componentes son el CO, CO₂ e hidrocarburos. La presencia de oxígeno o nitrógeno en la cámara es una indicación segura de una fuga en la cámara. A menos que exista una fuga una cámara jamás contiene oxígeno, debido a que el oxígeno atómico es convertido en agua por el abundante hidrógeno atómico.

1.2.2 Bombas e instrumentos de medición de vacío.

En la tabla adjunta se muestra la serie de bombas que suelen utilizarse para llegar y mantener las condiciones de UHV, así como también los sensores de presión normalmente utilizados en ese rango de presión.

Bomba	Rango de Presiones	Sensor de presión
Mecánica con sello de aceite, eyector de vapor (industrial). Bombas de sorción	100 Torr – 10^{-5} Torr	Tubo en U lleno de líquido, manómetro de compresión de membrana.
Eyectores de aceite (industrial)	1 Torr- 10^{-8} Torr	Manómetro de termocupla
Bomba difusora de aceite o mercurio. Bomba turbomolecular	10^{-2} Torr – 10^{-10} Torr	Manómetro de ionización
Bomba sublimadora de Ti, Bombas iónicas	10^{-4} Torr- 10^{-10} Torr	Manómetro de ionización tipo Bayard-Alpert

La condición de UHV se logra usualmente realizando etapas consecutivas de bombeo, inicialmente con bombas mecánicas libres de aceite de gran caudal de extracción para luego seguir con bombas intermedias que operan en un amplio rango de presiones tales como bombas de adsorción, bombas difusoras de aceite, o bombas turbomoleculares. Finalmente, la última etapa de bombeo y el mantenimiento se logran generalmente mediante el uso de bombas iónicas. Durante la operación de horneado, cuya importancia ya se ha destacado, el bombeo suele ser provisto también por bombas iónicas o turbomoleculares.

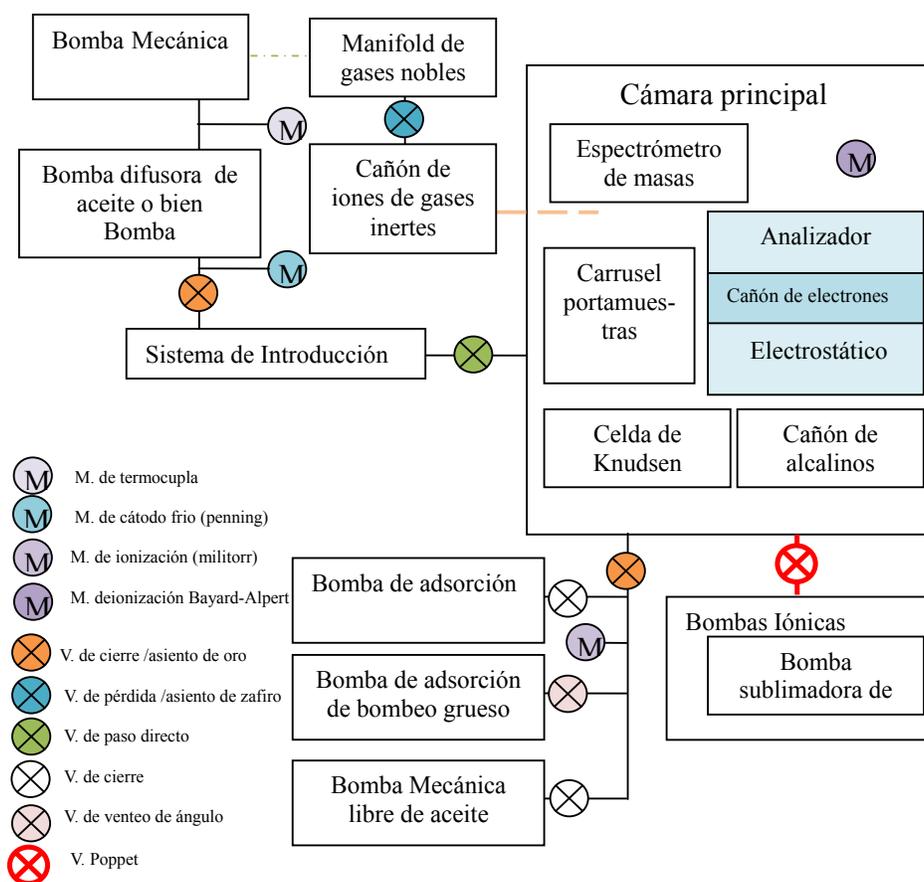


Figura 1.7: Diagrama de bloques del equipo Perkin Elmer modelo PHI 590

1.3 Instrumentación experimental

1.3.1 Espectrómetro Auger

El espectrómetro Auger utilizado para la mayoría de los experimentos realizados para este trabajo de tesis es un espectrómetro comercial Perkin Elmer modelo PHI 590 cuyos componentes principales se detallan a continuación.

- Cañón de electrones
- Analizador electrostático dispersivo de espejo cilíndrico (CMA)
- Analizador cuadrupolar de masas (y analizador de gases residuales RGA)
- Cañón de iones de gases nobles
- Cañón de iones de metales alcalinos

De estos elementos se describirán los empleados en los trabajos experimentales que constituyen esta tesis. El cañón de electrones es la fuente principal de excitación del equipo. Si bien su

uso principal es proveer la excitación para AES, EELS y SEES, también se emplea para realizar SEM. En la figura 1.5 se muestra el diagrama de bloques de este equipo.

1.3.1.1 Cañón de electrones

Consta de un cristal de LaB_6 para la emisión termoiónica de electrones y un sistema de aceleración, enfoque y barrido. La corriente máxima de electrones que produce el cañón se sabe que son de entre $5 \mu\text{A}$ y $10 \mu\text{A}$ para el rango entre 500 eV y 2 keV. El sistema de enfoque y barrido

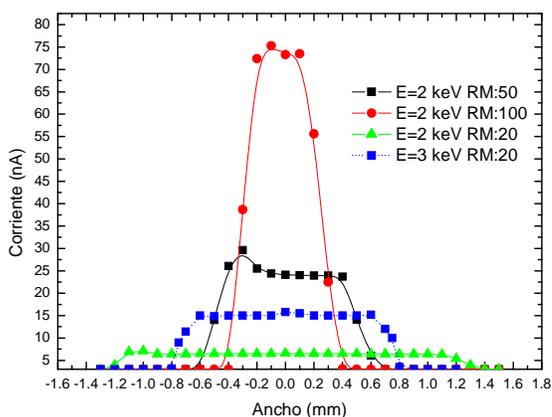


Figura 1.8: Perfiles de corriente para distintas condiciones de barrido y energía del haz de electrones

consta de placas deflectoras y lentes de electrostáticos, y es útil para la realización de microscopía de barrido y mapas de composición Auger (AES y SEM). Para instrumentar estas técnicas es preciso que el haz electrónico pueda ser barrido sobre regiones de distinto tamaño. El área sobre la cual es posible barrer el haz está determinada por la energía de los electrones y un parámetro del barrido conocido como magnificación relativa (RM siglas del inglés *relative magnification*). El SEM del espectroscopio no permite variar continuamente la RM siendo los valores posibles 20, 50, 100, 200, 500 y 1000. La Figura 1.8 muestra el perfil de corriente del haz de electrones e ilustra la dependencia del tamaño del barrido con la energía de los electrones.

1.2.1.2 Cañón de iones de gases nobles

El uso principal del cañón de iones de gases nobles es proveer al equipo de la posibilidad de realizar análisis químicos en profundidad. Durante este tipo de análisis el cañón dispara iones de gases nobles (usualmente Ar) cuyo impacto sobre la muestra horada la superficie haciendo accesible el análisis mediante AES de la misma. Sin embargo, también puede ser utilizado como fuente de excitación para técnicas como SIMS o bien SEES inducida por bombardeo iónico. Consta de una cámara de ionización en cuyo interior el gas a una presión de entre 10^4 Torr y 10^5 Torr es bombardeado por el flujo de electrones entre un filamento de tungsteno y una grilla polarizada a

+200 V contra la que son acelerados. Los iones producidos son extraídos mediante la aplicación de un potencial de -200 V entre el filamento y una placa perforada. Los iones son acelerados y enfocados a través de una serie de lentes electroestáticos. Finalmente, el haz puede ser deflectado o barrido mediante la generación de campos eléctricos entre pares de placas cruzados a la salida del cañón. El cañón produce haces iónicos de entre 0,5 y 5 keV y la corriente de iones puede ser variada entre mediante el aumento de la corriente del filamento o bien aumentando la presión en la cámara. Mientras las densidades de corrientes usuales para la limpieza de las muestras por decapado iónico están en el orden del $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, las utilizadas en los experimentos en la cual se usa el cañón como fuente de excitación son del orden del nA/cm^2 . El haz iónico incide sobre la muestra, localizada a 5 cm del cañón en un ángulo fijo de 54° con respecto a la normal de la muestra. El centrado grueso del haz de iones se realiza por medio de tornillos de ajuste externos que permiten un desplazamiento de 4 mm en horizontal y vertical. El centrado fino se realiza mediante las placas deflectoras ya mencionadas. Se debe notar que al carecer de filtro de masas se debe garantizar el correcto horneado y mantener la pureza de los gases en los tubos, manifold y elementos de conducción, esto es de especial importancia debido a la elevada sensibilidad a la contaminación de las técnicas empleadas en esta tesis.

1.2.1.3 Analizador electrostático de espejo cilíndrico

El analizador de electrones del equipo es un analizador dispersivo de espejo cilíndrico (CMA) de paso simple. Está formado por dos cilindros coaxiales con el cañón de electrones, el cilindro interno es mantenido al potencial de tierra mientras el externo es negativo. Variando el potencial del cilindro externo se permite el paso a electrones de distintas energías hasta el multiplicador de electrones (generalmente conocido como *Channeltron*). Cuando el multiplicador recibe electrones se produce en su interior una avalancha de electrones favorecida por la alta emisividad electrónica del material que lo compone, la aplicación de un potencial acelerante y por la geometría del mismo. Así la cantidad de electrones producida por cada electrón incidente de entre 10^6 y 10^8 electrones. La corriente de electrones generada es enviada a un contador de pulsos, fuera de la cámara, que la integra en un diferencial de tiempo obteniendo así en número de cuentas (N(E)). Debido a que la ganancia del multiplicador de electrones no es constante para electrones con energía menor que 200eV (como es el caso de la mayor parte de los electrones estudiados en esta tesis) los electrones son acelerados hacia una grilla situada en la entrada del *Channeltron*. Un efecto adverso de tal polarización es que el número de electrones generados en el *Channeltron* disminuye al disminuir también la diferencia de potencial que acelera los electrones

en el interior del multiplicador. La adquisición de los espectros puede realizarse en dos modos distintos. Uno de los modos es el llamado modo pulso, en el cual el número de cuentas generado por el contador de pulsos se registra en forma directa en función de la energía. La transmisión de este tipo de analizadores es proporcional a la energía por lo que la ordenada de espectros resultantes da cuenta del producto $N(E) \cdot E$. El otro modo en el que se realiza la adquisición es el modo "Lock in", en la fuente inyecta una señal sinusoidal de tensión al potencial impuesto al cilindro externo del analizador. La corriente de electrones (I) generada en estas condiciones por el multiplicado es introducida a un amplificador sensible a fase (conocido comúnmente como *Lock in*) cuya referencia de fase es proporcionada por la fuente. Así se tiene que la corriente es una función del potencial dispersivo (V) aplicado al cilindro externo y a la tensión modulada k :

$$I(V + k \cdot \text{sen}(\omega t))$$

O bien desarrollando en serie de Taylor en el entorno de un potencial V_r cualquiera

$$I \propto I(V_r) + \left. \frac{\partial I}{\partial V} \right|_{V=V_r} k \text{sen}(\omega t) + \left. \frac{\partial^2 I}{2\partial V^2} \right|_{V=V_r} k^2 \text{sen}^2(\omega t) + \left. \frac{\partial^3 I}{6\partial V^3} \right|_{V=V_r} k^3 \text{sen}^3(\omega t)$$

Recordando que

$$\text{sen}^2(\omega t) = \frac{1 - \cos(2\omega t)}{2}$$

$$\text{sen}^3(\omega t) = \frac{3 \text{sen}(\omega t) - \text{sen}(3\omega t)}{4}$$

Los términos que tiene la misma fase que la modulación son:

$$\left[\left. \frac{\partial I}{\partial V} \right|_{V=V_r} k + \left. \frac{\partial^3 I}{8\partial V^3} \right|_{V=V_r} k^3 + \dots \right] \text{sen}(\omega t)$$

Por lo tanto, recuperando la señal en fase con la modulación se obtiene una magnitud proporcional a la derivada de la señal inicial. Dado que los picos Auger suelen tener magnitudes pequeñas y hallarse montados sobre una línea de base ancha de suave dependencia funcional producida por electrones que han sufrido una colisión inelástica la derivada resalta la presencia de estos electrones. Debido a que solo la señal en la misma fase que la modulación es tenida en cuenta el ruido resulta mucho menor que en el caso del modo pulso. Por el contrario, trabajar con una tensión pico a pico grande en la modulación (k) puede producir ensanchamiento y pérdida de detalle en las estructuras debido que disminuye la resolución. Es de notar que en el caso de ser necesaria la derivada segunda de la seña deberá sintonizarse el "lock in" al doble de frecuencia y desfasado 90° con respecto a la fase de la modulación.

1.2.1.4 Carrusel portamuestras

El carrusel portamuestras posee 8 bahías en donde alojar muestras. Dos de estas bahías están diseñadas para permitir el calentamiento de muestras. Los portamuestras de calentamiento están hechos de tantalio y son calentados por radiación de un filamento de tungsteno ubicado en la parte posterior del portamuestras, en caso de ser necesario el calentamiento puede efectuarse acelerando electrones de emisión termoiónica en virtud de un potencial aplicado al portamuestras (normalmente alta tensión $\sim 10^2\text{V}$). La temperatura puede ser monitoreada mediante una termocupla tipo K conectada al portamuestras. El carrusel posee movimiento rotacional sobre su eje y 3 movimientos traslacionales (x,y,z) esto permite posicionamiento y análisis de las distintas muestras así como también alinear las bahías con el sistema de introducción para añadir o remover muestras.

1.2.1.5 Sistema de introducción de muestras

El sistema de introducción está compuesto por una barra de transferencia, una cámara de introducción y una bomba turbomolecular que provee bombeo diferencial. El sistema de introducción se encuentra aislado de la cámara principal mediante una válvula de paso directo que es abierta en las operaciones introducción y extracción. La barra posee en uno de sus extremos un cabezal que sostiene la muestra y el otro extremo un par de imanes que permiten la manipulación de la misma a través de otro par de imanes en el exterior del montaje. El sistema permite introducir o extraer muestras de la cámara sin llevar la cámara a condiciones atmosféricas a partir de las cuales, como ya se mencionó, el retorno a UHV demandaría demasiado tiempo.

1.3.2 Espectrómetro XPS

El otro equipo experimental utilizado principalmente para la mayoría de las mediciones que se detallan en el capítulo referido a la deshidrogenación de silicio poroso nanoestructurado de esta tesis es un espectrómetro multitécnica UNI SPECS PHOIBOS situado en el laboratorio del CENACA, en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral. El equipo está compuesto esquemáticamente por:

- Cámara de UHV
- Cañón de electrones
- Cañón de iones con filtro de Masas
- Fuente de Rayos X y fuente monocromada de Rayos X
- Fuente de luz UV

- Analizador Hemisférico con sistema de lentes y detector multicanal
- Analizado de Gases residuales
- El portamuestras del equipo permite variar los ángulos acimutal y polar de la muestra

Estas características permiten el análisis de superficies por medio de distintas técnicas entre las que se destacan:

- Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS) y luz UV (UPS)
- Espectroscopia de electrones Auger
- Espectroscopia de reflexión de iones de baja energía (LEIS)
- Espectroscopia de pérdida de energía electrónica (EELS)

El cañón de electrones de este equipo consta de un cátodo de tungsteno, un ánodo extractor y un sistema de enfoque mediante lentes de Einzel, regulación de la emisión y de deflexión. Al igual que el cañón de electrones del equipo experimental PERKIN-ELMER el haz de electrones puede ser barrido en sobre distintas aéreas.

La fuente de radiación ultravioleta de este equipo es una fuente de descarga capilar con bombeo diferencial. Está compuesta por una cámara de ionización con puertos de bombeo diferencial y puerto de ingreso de gases, un ánodo con un capilar de descarga, un sistema de guía del haz y un ventilador. La lámpara está separada del sistema principal del sistema principal de UHV por dos etapas de bombeo diferencial (bomba mecánica seguida de una bomba turbomolecular. La presión en la cámara de descarga es de entre 0,01 Torr a 0,1 Torr y las condiciones de operación utilizadas en esta tesis incluyeron una corriente de descarga de 100 mA, un voltaje de encendido de 6,5 kV, una tensión de descarga de aproximadamente 450 V para la línea He I y una potencia máxima de 120W. La línea utilizada para los experimentos fue la línea H I α con una energía de 21,22 eV.

Una diferencia con el equipo anteriormente descrito es el analizador de partículas cargadas. El analizador electrostático hemisférico (HSA) del equipo SPECS cuenta con un sistema de enfoque que permite cambiar el ángulo de aceptación y el área de análisis. Este analizador consta de dos deflectores hemisféricos. Para un gradiente de campo fijo, solo las partículas con energía cinética en cierto intervalo de energía pueden atravesar el analizador. El HSA puede operar en dos modos diferentes:

- Relación de retardo fijo en donde todos los electrones son acelerados en una relación fija. Así, la energía de paso es proporcional a la energía cinética. La intensidad aumenta con la

energía cinética mientras que la resolución en energía decrece. Este modo se usa comúnmente en AES e ISS.

- Transmisión fija del Analizador: La energía de paso y la resolución son constantes ajustables. Se ajusta una manteniendo la otra fija. La intensidad decrece con la energía cinética. Este modo se usa con frecuencia para XPS e ISS.

Otra característica que diferencia el analizador de este equipo del equipo Perkin-Elmer es el número de multiplicadores de electrones. El HSA posee 8 multiplicadores de electrones cuyo registro de cuentas es almacenado y preprocesado por una unidad electrónica de obtención de datos. Esto hace que este analizador sea más sensible que el del equipo Perkin-Elmer. Los multiplicadores se encuentran ubicados de tal modo que reciben electrones con de energías constantemente espaciadas.

PRIMERA PARTE

En la primera parte de esta tesis se discute el efecto del bombardeo iónico de películas delgadas de Fluoruro de Aluminio. En particular es interesante conocer el comportamiento de la emisión electrónica de estos materiales debido a que se sabe que la interacción de estas estructuras con electrones de baja energía produce cambios en su composición y estructura. Por otra parte, para realizar este estudio y probablemente en futuras aplicaciones de esta clase de películas, las deben ser formados sobre un sustrato metálico, en este caso Cu, que provea la conducción eléctrica necesaria para evitar fenómenos de carga eléctrica del material. Se requiere por lo tanto una caracterización previa de la emisión electrónica del Cu bajo bombardeo iónico.

P1.1 Emisión de electrones secundarios por impacto iónico

La emisión de electrones por impacto iónico ha sido estudiada extensivamente por su importancia en la medición de corrientes iónicas y en la construcción de multiplicadores de partícula [7]. La producción de electrones secundarios inducidos por bombardeo iónico de materiales dieléctricos resulta también interesante; El efecto de la radiación ionizante en el tejido humano o el material genético [8], sobre los dispositivos electrónicos en artefactos espaciales y el efecto de la irradiación con partículas en objetos desprovistos de atmosfera son ejemplos representativos de este problema.

Cuando un ion incide sobre una superficie puede observarse, entre otros fenómenos, la emisión de electrones. Los electrones producidos por impacto iónico se caracterizan por poseer energías cinéticas en general menores a 100 eV. Si bien la emisión de electrones secundarios por bombardeo iónico ha sido motivo de estudio desde épocas anteriores a la teoría cuántica, no fue sino hasta mediados del siglo XX que la instrumentación de espectrometrías de superficies en UHV permitió su análisis espectral y el desarrollo de teorías que explicaran en parte este complejo fenómeno.

El análisis no espectroscópico de la emisión de electrones secundarios inducidos por iones fue y es aún también un tópico de gran importancia no solo en ciencia básica de materiales sino también de aplicación industrial. Durante la primera mitad del siglo XX el desarrollo de la electrónica fue en gran parte impulsado por la utilización de válvulas termiónicas. El desarrollo de materiales para la construcción de tales componentes requería en gran medida conocer la magnitud de la corriente de electrones producida al acelerar iones energéticos contra sus componentes metálicos, es decir, el coeficiente de emisión de electrones secundarios (γ) para cada

ion. Si bien la invención del transistor desplazó casi totalmente a las válvulas de vacío de los circuitos electrónicos, nuevos campos como la deposición de metales por bombardeo iónico (*sputtering*) se benefician del conocimiento de la magnitud de este coeficiente.

P1.1.1 Estados electrónicos en sólidos

En la Figura P1.1 se muestran los diagramas de energía de un electrón, útiles para describir las propiedades de los sólidos en el estado fundamental. U es la energía mínima requerida para extraer un electrón del sólido. Esta cantidad es el umbral fotoeléctrico (es la diferencia entre el tope de la banda de valencia y el nivel de vacío). Para metales U es igual a la función trabajo (ϕ) mientras que para no metales resulta la suma de la afinidad electrónica (χ) y la energía de la brecha de estados prohibidos entre la banda de valencia y la banda de conducción (*band-gap* o simplemente *gap*) representada por la cantidad E_g .

Otra importante cantidad energética es la altura de la barrera superficial, definida como la energía que pierde un electrón cuando va del sólido al vacío. Esta energía es igual al potencial interno I , que indica la energía que gana un electrón al entrar al sólido. Resulta $I = E_{Fermi} + \phi$ para metales descritos de acuerdo al modelo de electrones libres y $I = \chi$ para no metales.

Las funciones de onda de los electrones ligados al sólido decaen exponencialmente en el vacío con la distancia desde la superficie. Este decaimiento depende muy fuertemente de la energía del electrón con respecto al nivel de vacío. Así, un experimento que muestrea un sólido fuera de la superficie, muestreará preferentemente electrones cercanos o en el nivel de Fermi. La presencia de un ion fuera de la superficie distorsiona considerablemente estas funciones de onda.

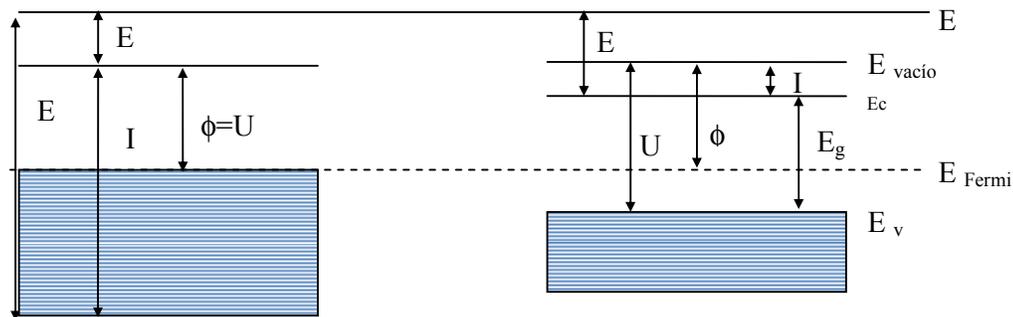


Figura P1.1: Esquema de las bandas de energía para metales (izquierda) y no metales (derecha) que muestra las energías relevantes en la emisión electrónica. ϕ es la función trabajo, U es la mínima energía de ligadura, I el potencial interno, E_c el fondo de la banda de conducción, E_v el tope de la banda de valencia. $E(E')$ es la energía cinética del electrón dentro (fuera) del sólido.

P1.1.2 Mecanismos de emisión potencial

Las ideas básicas acerca de la emisión potencial Auger de electrones fueron desarrolladas por Hagstrum a mediados de la década de 1950 cuando describió este fenómeno como transiciones electrónicas entre el sólido no perturbado y el proyectil (ion positivo ionizado) que lleva un hueco o vacancia con una alta energía potencial. Simplificadamente, lo que ocurre es una transición Auger previa al ingreso del proyectil en el sólido, la que llena el hueco del proyectil y eyecta un electrón al vacío. Dado que este es un proceso que ocurre en el exterior de la superficie, la energía final del electrón no se ve afectada por la perturbación de los niveles que experimenta el sólido. A continuación, en la Tabla P1.1 se muestra un resumen no exhaustivo de los mecanismos involucrados en la producción de electrones por bombardeo iónico.

Proceso	Características	Esquema energético	Abreviatura
Neutralización Auger	<ul style="list-style-type: none"> Los dos electrones que intervienen en el proceso Auger provienen del sólido. Energía cinética máxima cuando ambos electrones provienen del tope de la banda de valencia: $E_{max}=E_i'-2\phi$ Energía cinética mínima cuando ambos electrones provienen del fondo de la banda de valencia: $E_{max}=E_i'-2\phi-2E_v$ 		AN (siglas en inglés de Auger neutralization)
Neutralización Resonante	Se produce resonancia entre el nivel energético del ion incidente en el que se encuentra la vacancia y algún nivel de la banda de valencia del sólido. El electrón atraviesa la barrera energética por efecto túnel para llenar la vacancia del sólido. No hay emisión electrónica pero puede ser precursor de esta. El ion es neutralizado.		RN (siglas en inglés de Resonant neutralization)
Ionización Resonante	Se produce resonancia entre el nivel energético de la banda de valencia en donde hay una vacancia y un nivel ocupado del proyectil incidente. El electrón atraviesa la barrera energética por efecto túnel para llenar la vacancia del sólido. No hay emisión electrónica pero puede ser precursor de esta. El proyectil resulta ionizado.		RI (siglas en inglés de Resonant ionization)

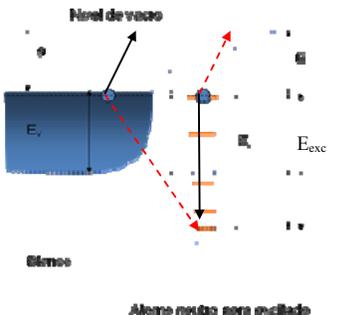
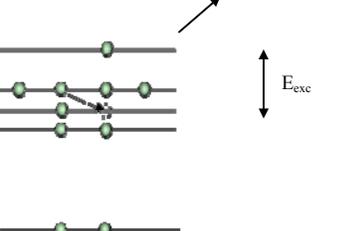
<p>Desexcitación Auger</p>	<p>El proyectil minimiza su energía desexcitándose como resultado de esto es eyectado desde el sólido un electrón Auger en el caso de un proceso directo (flechas continuas). En una desexcitación Auger indirecta (flechas discontinuas) el proyectil captura un electrón de la banda de valencia y emite un electrón Auger, cuya energía se ve afectada por el efecto Doppler.</p> <p>La máxima energía que puede tener este electrón es</p> $E_{cmax} = E_{exc}' - \phi$ <p>Donde E_{exc} es la energía de excitación del átomo incidente.</p>		<p>AD(siglas en inglés de <i>Auger Deexcitation</i>)</p>
<p>Autoionización</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Transición Auger completamente intra-atómica • La configuración inicial de este proceso (hueco) solo se logra por mediación de la energía cinética del proyectil • Los espectros resultantes consisten en líneas agudas de 1eV o menos ensanchadas o corridas por efecto Doppler 		<p>AI</p>

Tabla P1.1: Resumen de procesos de emisión potencial de electrones secundarios. E_{exc}' y E_i' son las energías de excitación e ionización afectadas por el potencial de la carga imagen respectivamente.

P1.1.3 Mecanismos de emisión cinética

Parilis y Kishinevski propusieron en 1962 el primer modelo de emisión de electrones a partir de la energía cinética de los iones [9]. Este modelo (en adelante modelo PK) considera la creación de una vacancia en la capa interna de un átomo del blanco durante la colisión, seguida de una desexcitación Auger. En este proceso la energía de recombinación del par electrón-hueco puede provocar la eyección al vacío de un segundo electrón de la banda de valencia.

El modelo PK considera la colisión entre el ión incidente y el carozo iónico como una colisión en fase gaseosa, lo que resulta en una buena aproximación teniendo en cuenta la relación de distancias de acercamiento de las partículas colisionantes y las distancias interatómicas. Sin embargo, el modelo incluye cálculos de transferencia de energía inelástica que tiene en cuenta la contribución de todos los electrones, es decir, que incluye los electrones externos que no contribuyen a la emisión electrónica en forma directa.

Un modelo ampliamente utilizado y desarrollado para colisiones binarias a bajas velocidades es el que realiza una buena descripción de la excitación de capas internas en términos de transiciones electrónicas en la quasi-molécula formada transitoriamente durante la colisión ión-sólido. En este esquema, el movimiento lento de los proyectiles permite que los electrones se adapten al cambio de posición de los núcleos, formándose una molécula de distancia internuclear variable en el tiempo, en un ajuste casi adiabático electrones durante la colisión. El

ensanchamiento y corrimiento que sufren los niveles durante la formación de la cuasi-molécula puede dar lugar a transiciones entre estados que poseen energías muy próximas. Así, puede ocurrir que dos niveles muy separados en energía a distancias internucleares grandes, se vuelvan casi degenerados a determinadas distancias internucleares, habilitando las condiciones resonantes para que se produzca la excitación, mediante un proceso de promoción electrónica. La probabilidad de ocurrencia de este fenómeno se estudia a través los diagramas de correlación [10].

P1.1.3.1 Descripción del proceso de promoción electrónica mediante OM

El campo coulombiano nuclear que actúa sobre los electrones de capas internas es mucho más fuerte que los campos creados por otros electrones. Este efecto, sumado al hecho de que la separación entre las energías de ligadura de las subcapas internas es grande, hace que estos electrones se comporten en forma casi independiente del resto. La descripción por orbitales moleculares de un solo electrón (OM) representa por lo tanto en buen grado los estados electrónicos. Las energías de los OM han sido calculadas bajo diferentes aproximaciones. Un método usado ampliamente en la construcción de los OM es el de la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO, del inglés *Linear combination of atomic orbitals*) [10]. En esta aproximación el problema se reduce a calcular, para cada valor de la distancia internuclear R , los estados de un único electrón en el campo de dos núcleos. En la Figura P1.2 se muestra un diagrama de energías, denominado diagrama de correlación para una colisión Ne Cu y Ne Mg, construido a partir de las reglas propuestas por Barat y Lichten [11] para explicar la promoción de niveles de en colisiones ion superficie.

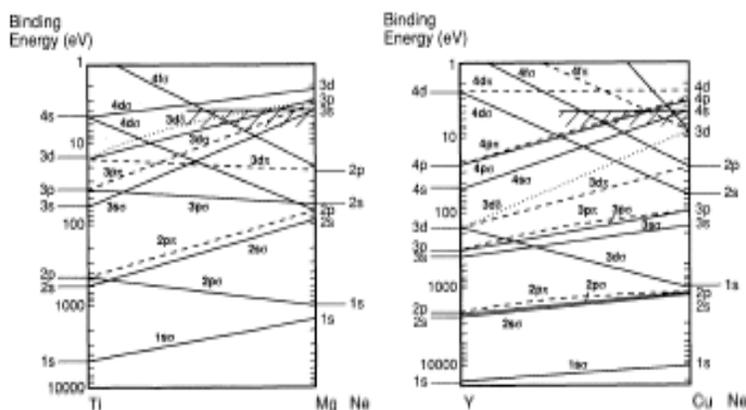


Figura P1.2: Diagrama que esquematiza la tendencia energética de los orbitales atómicos del proyectil y blanco cuando se forma la cuasimolécula, en el límite de distancia proyectil blanco igual a cero (representado en la escala de la izquierda) se muestran los niveles de "átomo unido"

P1.1.4 Fermi Shuttle

Cuando se bombardean blancos masivos (tales como Cu o Au) con iones en el rango de los keV existe un pequeño número de electrones cuyas energías cinéticas son mayores que las esperadas tanto para mecanismos cinéticos como potenciales [12]. Se han propuesto al respecto distintas explicaciones, tales como la promoción de niveles internos [13] y el mecanismo denominado Fermi Shuttle (FS). El nombre de aceleración de FS se refiere a la idea de Fermi [14] para explicar el origen de rayos cósmicos altamente energéticos como una aceleración por acción de un campo magnético gigante moviéndose en el espacio interestelar de partículas cargadas. En el esquema conceptual del modelo de FS, un electrón sufre múltiples colisiones entre el proyectil incidente y los átomos del blanco incrementando su velocidad en $2V$, donde V es la velocidad del ión incidente, por cada colisión que experimenta un esquema de este mecanismo se muestra en la Figura P1.3. También se han propuesto para comprender la existencia de estos electrones de alta energía la ocurrencia de eventos independientes de colisión electrónica [15]. A pesar de que a menudo se discute el mecanismo de FS en el ámbito de experimentos que involucran altas energías e iones múltiplemente cargados [16-18], Jakas [19] ha propuesto su factibilidad para colisiones en el rango de energía de los keV.

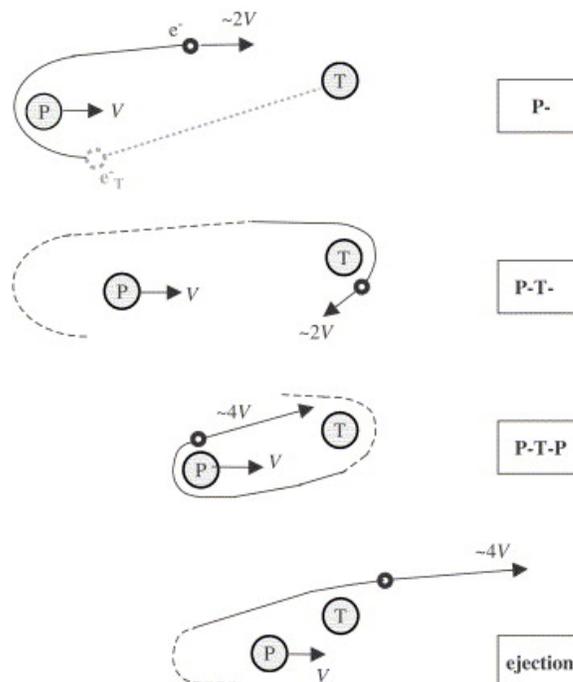


Figura P1.3: Esquema del proceso de aceleración Fermi Shuttle. P: proyectil, T: átomo blanco, V: velocidad del ion incidente P: captura de un electrón del electrón por el proyectil y subsecuente aceleración hacia el blanco a $2V$. T reflexión en el blanco y aceleración hacia el blanco.

P1.2 Preparación de Muestras

P1.2.1 Muestras de Cu

El cobre monocristalino utilizado en los experimentos posee orientación (001), está cortado con una desviación menor a 1° y está pulido de modo que su rugosidad es inferior a $0,03 \mu\text{m}$.

La preparación del monocristal involucra 3 etapas, un pulido mecánico inicial, seguido de un pulido electroquímico y finalmente, ya en el interior de la cámara, ciclos de dekapado iónico y recocido térmico.

El pulido mecánico se realiza erosionando la superficie del metal con pastas de pulir de entre $9 \mu\text{m}$ y $0,3 \mu\text{m}$. Antes de proceder a la siguiente etapa se verifica que no existan marcas evidentes utilizando una lupa binocular de 50X de aumento. La siguiente etapa es el pulido electroquímico para lo cual se emplea un electrolito que contiene 74% v de ácido ortofosfórico (50%), 17% v de agua desionizada y 9% v de ácido sulfúrico fumante.

El electro pulido se realiza a una tensión constante de 1,9 V. Se verifica que la corriente inicial es de 300 mA y que evoluciona hasta un valor constante de 8 mA. Al cabo de 3 min de tratamiento la muestra se enjuaga en agua destilada. La muestra es posteriormente sumergida en acetona y secada en flujo de nitrógeno.

El monocristal así preparado es introducido a la cámara de UHV en un portamuestras con posibilidad de calentamiento. Antes de realizar cualquier medición debe poder garantizarse la pureza química de la muestra así como también que sea lo más atómicamente plano posible. Para ello se hace uso de la erosión iónica provista por el bombardeo de Ar^+ a energías de entre 1 keV y 1,5 keV. La dosis de iones utilizada es la necesaria para disminuir la concentración superficial de los contaminantes por debajo del umbral de detección del espectrómetro Auger. Los contaminantes más usuales son C, O y S cuando la muestra fue recién colocada o bien cuando no fue no utilizada en largos periodos de tiempo. Este mismo procedimiento se realiza luego de crecer películas de AlF_3 por evaporación como se verá en la primera parte de esta tesis. Una vez removidos los contaminantes, la muestra es calentada por radiación a 500°C durante 2 min con el objeto de reconstruís la superficie luego del bombardeo iónico. Es de destacar que usualmente el recocido térmico produce además migración de contaminantes del volumen hacia la superficie (principalmente S) por lo que se debe repetir el ciclo tantas veces como se requiera para obtener una superficie limpia luego del recocido.

P1.2.2 Crecimiento de películas delgadas de AlF_3

Para analizar las propiedades de emisión electrónica de fluoruro de aluminio resulta crucial la correcta determinación del espesor de las mismas y el control de su calidad. Debido a que la contaminación de las películas se reduce a medida que aumenta el tiempo de formación de una monocapa de gases residuales, trabajar en UHV resulta de vital importancia.

P1.2.2.1 Celda de Knudsen

La operación de una celda de Knudsen se basa en el principio de difusión molecular enunciado por Martin Knudsen en 1909. Según este principio en condiciones isotérmicas la cantidad de materia transferida en la unidad de tiempo a través de un orificio de reducidas dimensiones es solamente función de la presión parcial del compuesto que difunde y de factores geométricos de diseño.

La celda, como se ve en el esquema de la Figura P1.4 consta de una cazoleta cilíndrica de molibdeno cuyo calentamiento produce la sublimación de los gránulos de AlF_3 anhidro (CERAC Inc., Milwaukee, Wisconsin, USA, 99.5%) contenidos en la misma. Mientras uno de los extremos de la cazoleta se encuentra cerrado por un parante de tungsteno que lo sostiene, el otro se cierra por medio de una tapa del mismo material que posee un orificio de reducido diámetro (<1mm). En estas condiciones la distribución de material evaporado resulta muy similar a la producida por una fuente puntual (distribución cosenoidal).

El calentamiento es provisto por dos filamentos adyacentes a la cazoleta. Al calentarse los mismos por el pasaje de una corriente eléctrica adecuada se produce la emisión termoiónica de electrones. Los electrones así producidos son acelerados contra la cazoleta por acción de un campo eléctrica resultante de la aplicación de una diferencia de potencial entre los filamentos y la cazoleta. Tanto los filamentos como el parante que sostiene la cazoleta están montados sobre una cerámica que proporciona sustento y aislación eléctrica al conjunto. Esta pieza circular de material cerámico se halla vinculada a la camisa de refrigeración a través de un par de tornillos.

Debido que la temperatura resulta un parámetro crítico en la operación de las celdas de Knudsen, resulta pues importante controlarla de manera precisa. Para ello se emplea una termocupla tipo K (Chromel-Alumel) en contacto con la cazoleta, la lectura de los potenciales (en el orden de los mV) permite observar las variaciones de temperatura en tiempo real y adoptar las medidas de control adecuadas por ejemplo sobre la tensión de aceleración. Al calentar cualquier superficie en UHV las moléculas de gases residuales en ellas adsorbidas adquieren suficiente energía para ser liberadas elevando la presión de la cámara, es por esto por lo que es necesario

mantener la zona de calentamiento acotada espacialmente. La camisa refrigeradora consta de una cámara anular de acero inoxidable concéntrica con la cazoleta del evaporador, durante la evaporación se mantiene fría mediante la circulación de una corriente de agua que ingresa o egresa a través de un par de tubos. Dichos tubos además cumplen una función estructural sosteniendo todo el conjunto.

El espesor de las películas que se obtienen depende entonces de la temperatura y del tiempo de exposición del sustrato a la acción del evaporador. Para controlar este último parámetro el evaporador puede ser obturado para exponer el sustrato de manera controlada y de esa manera obtener el espesor deseado. El obturador propiamente dicho es una lámina circular de acero inoxidable que obstruye la línea de visión de la cazoleta o la despeja por acción del giro de una varilla roscada sobre la cual se halla sostenida. Esta varilla se conecta un manipulador magnético que accionado por un par de imanes externos abre o cierra el obturador.

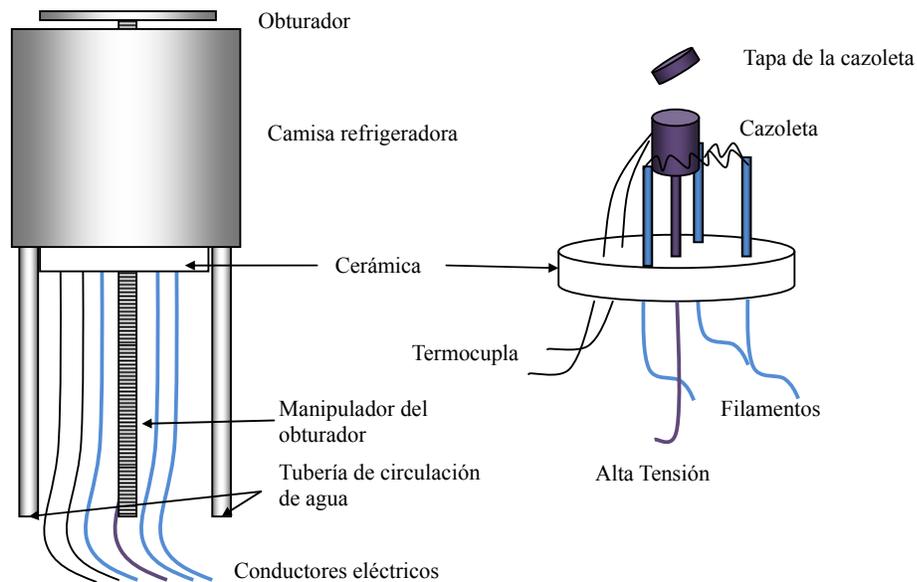


Figura P1.4: Esquema de la celda de Knudsen utilizada para evaporar las películas de AlF_3 *in situ*.

P1.2.2.2 Determinación del espesor

Entre los varios métodos que existen para evaluar espesores de películas delgadas el más sencillo de instrumentar en un espectrómetro es el que se basa en el estudio de la evolución de las intensidades de las señales Auger. Cuando los electrones se propagan en un sólido pueden experimentar distintos procesos que conducen a la disminución de su energía cinética. Así, es

posible definir el camino libre medio inelástico (λ_{IMFP}) como la distancia que recorre en promedio un grupo de electrones antes de sufrir un evento de colisión inelástica. Esta magnitud determina la profundidad hasta la cual es posible detectar señal procedente del volumen. La señal en función de la profundidad $S(d)$ resulta donde S^0 es la señal no atenuada que es proporcional a la concentración y al factor de sensibilidad. Tal como se muestra en la Figura 1.5 del capítulo 1 el λ_{IMFP} varía con la energía de los electrones presentando un mínimo alrededor de 100 eV. Los valores calculados mediante la ecuación de Gries(G-1) [20] para electrones provenientes de la transición LMM del Cu (con 920 eV de energía cinética) y aquella KLL del F(647 eV) son $\lambda_{IMFP}^{Cu} = 24,13$ Å y $\lambda_{IMFP}^F = 18,7$ Å respectivamente

En la Figura P1.5 se muestra la evolución de las intensidades pico a pico de las señales KLL de F y LMM de Cu durante la evaporación. La evolución teórica (que corresponden con los ajustes) de las señales resulta:

$$S_{Cu}(t) = S_{Cu}^0 \exp(-t / (\lambda_{IMFP}^{Cu} / v)) \text{ para el caso de la señal de Cu}$$

$$S_F(t) = S_F^\infty [1 - \exp(-t / (\lambda_{IMFP}^F / v))] \text{ para la señal de F}$$

Donde v es la velocidad de evaporación que es constante con la temperatura. Del ajuste de los datos experimentales con estas expresiones es posible obtener valores para v siendo para el caso del Cu $v=4,348$ Å/min y F $v= 4,009$ Å/min lo que hace una velocidad promedio de evaporación 4,18 Å/min.

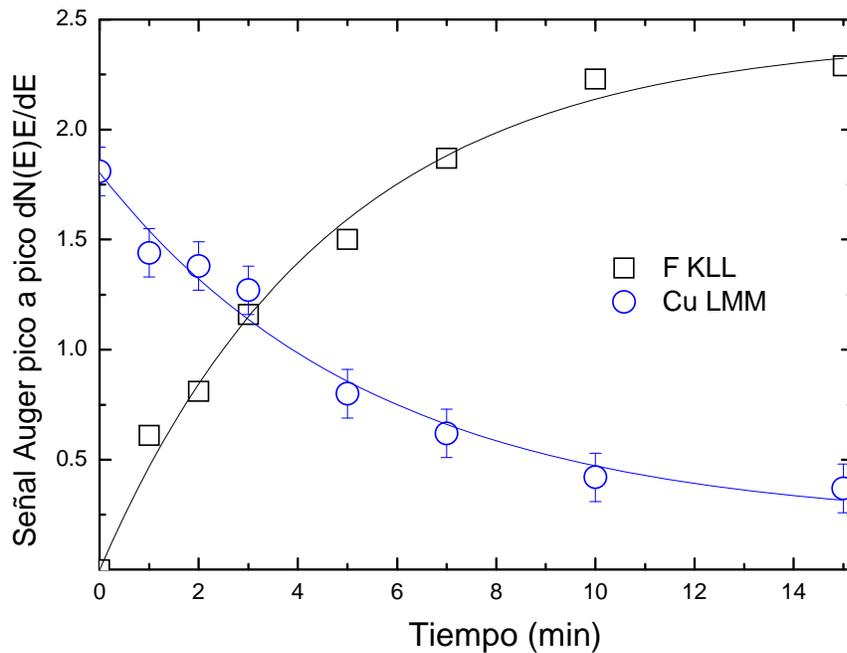


Figura P1.5: Evolución de la amplitud pico a pico para las señales Auger de Cu LMM y F KLL con la deposición de AlF_3

Dado que la relación entre las señales Auger antes mencionadas depende biunívocamente con el espesor de la película es posible construir con los datos de la Figura P1.5 una función que permita hallar los espesores, incluso evaporando a una temperatura distinta de la utilizada para la calibración. En la Figura P1.6 se muestra la gráfica de dicha función.

Un detalle adicional que se puede mencionar acerca del crecimiento de las películas de Fluoruro de aluminio es la ausencia de crecimiento capa a capa. Durante un crecimiento capa a

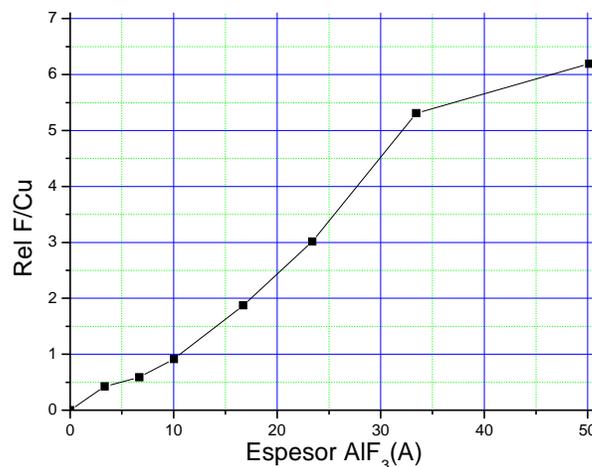


Figura P1.6: Evolución del espesor de AlF_3 con la relación entre la señal Auger de F y Al.

capa, el cambio en el régimen de atenuación al completar cada monocapa de material evaporado produce cambios de pendiente abruptos en la magnitud de las señales Auger. En la Figura P1.5 no se observan tales cambios, con lo que el régimen de crecimiento no es capa a capa. Otra evidencia que descarta el crecimiento capa a capa la constituyen las imágenes de microscopía de efecto túnel (STM) que pueden verse en la Figura 1.7. Las imágenes fueron facilitadas por el Ing. Juan Carlos Moreno López y constan en su tesis doctoral. En ella se observan las etapas iniciales de evaporación. En la figura (a) se muestra el sustrato de cobre con una cobertura de 0,75 MC en ella se distingue islas de AlF_3 sobre el sustrato de Cu (001). Cuando la evaporación es de 0,8 MC además de las características visibles en la figura (a) se observan regiones oscuras (indicadas en círculos azules) asociadas al crecimiento de estructuras 3D de más de una altura atómica [21]. Finalmente, en la figura (c) se observa que a mayores cubrimientos (1,5MC) las estructuras 3D son más frecuentes.

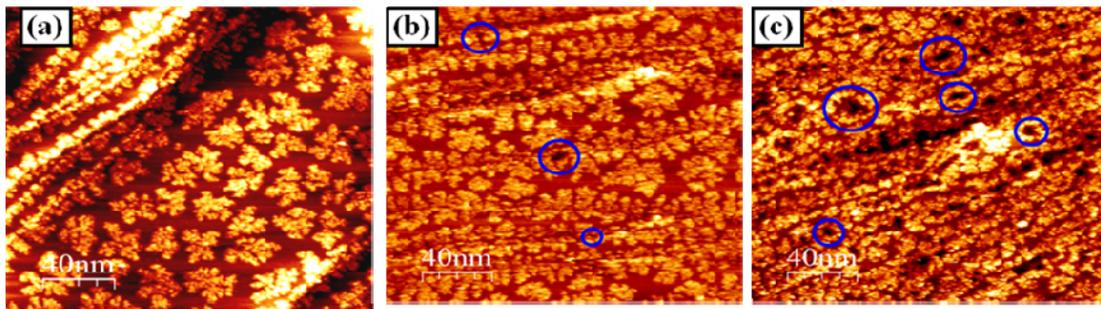


Figura P1.7: Imágenes STM de AlF_3 evaporado sobre un monocristal de cobre (001) a distintos cubrimientos; (a) 0,75 MC, (b) 0,85 y (c) 1,25 ML [21]

CAPÍTULO 2:

Estudio de la emisión de electrones secundarios de Cu(001) bajo bombardeo iónico

2.1 Introducción

La emisión de electrones secundarios (SEE) inducida por la interacción de iones con sólidos es, como ya se mencionó, un proceso muy complejo resultante de la convolución de varios mecanismos. A pesar de esto, numerosos mecanismos han sido identificados a lo largo de los años. Por ejemplo, se puede mencionar el proceso de neutralización Auger [22], la emisión cinética producida por colisión directa entre el proyectil incidente y los átomos del blanco [13], la promoción de niveles atómicos interiores debida a la energía cinética de los iones impactantes [22]. Otros mecanismos de descubrimiento reciente para la emisión son el decaimiento de plasmones excitados (en Al) [23] y excitones (en grafito pirolítico altamente orientado) [24] inducidos por bombardeo iónico.

2.2 Detalles experimentales

Los experimentos fueron realizados en un espectrómetro comercial de electrones Auger Perkin Elmer modelo 590A con una presión base de 2×10^{-10} Torr alcanzando 1×10^{-9} Torr durante la operación del cañón de iones de gases nobles. Para la producción de haces de Li^+ se utilizó un cañón comercial de reacción electroquímica de estado sólido Kimball Physics ISG-4A-052. Los espectros de emisión de electrones secundarios fueron adquiridos por medio de un analizador electrostático de espejo cilíndrico de paso simple. Elevadas dosis de iones incidentes pueden afectar las muestras invalidando los resultados experimentales. En el caso de iones de gases nobles la contaminación suele estar asociada a residuos gaseosos reactivos que no son eliminados durante el degase del filamento. Para el bombardeo con Li, en cambio, la operación es intrínsecamente contaminante debido a que los iones de Li energéticos reaccionan fácilmente con las superficies. Para evitar que la contaminación invalide los resultados experimentales la densidad de corriente de iones fue mantenida en el rango de los 10 nA/cm^2 y se comprobó que el haz no produjera cambios durante el tiempo de adquisición de los espectros. Como precaución adicional contra la contaminación, cada espectro obtenido utilizando iones Li se adquirió bombardeando una región distinta de la muestra.

En el arreglo experimental los haces iones de Li y de gases raros impactan la superficie con ángulos de 54° y 60° , respectivamente. La muestra de Cu (001) fue limpiada mediante ciclos de bombardeo con iones de Ar a 1,5 keV y posterior recocido a 500°C hasta que la señal Auger de carbono y oxígeno hubieron disminuido por debajo de la sensibilidad del espectrómetro.

2.3 Resultados y discusión.

Se conocen numerosas características de la emisión electrónica de cobre monocristalino inducida por iones. Un ejemplo es el trabajo de Grizzi et al [25] concerniente a bombardeo con iones hidrógeno e iones de gases nobles entre 5 keV y 100 keV. A pesar de que la energía de iones utilizada por estos autores es mayor que la que aquí se presenta ($E < 5$ keV), algunas de las características de la emisión de electrones secundarios son compatibles con las observadas en los experimentos que se exponen en este capítulo. Entre ellas la presencia de una fracción de electrones de alta energía.

En la figura 2.1 se muestran los espectros de electrones secundarios correspondientes al bombardeo con distintos iones a distintas energías. Se omitió corregir la señal por la transmisión del analizador para enfatizar la región de alta energía cinética del espectro. A pesar de que las señales SEE están presentadas en unidades arbitrarias, la relación entre ellas es la correcta. Las señales de SEE correspondientes a Li-Cu son las más bajas, seguidas por las producidas por el bombardeo con Ar^+ , luego las de He^+ y finalmente las correspondientes al bombardeo con iones Ne. Se observa que para el bombardeo con gases nobles el pico de emisión secundaria tiene dos componentes, un pico de menor energía perteneciente a la cascada de electrones de electrones secundarios verdaderos y un pico a mayor energía asociado a procesos de emisión Auger.

El máximo de energía para una neutralización Auger (líneas verticales en la figura 2.1) corresponde, como se vio previamente, al nivel de ionización del proyectil menos dos veces la función trabajo del Cu. Así el pico SEE más ancho debe corresponder a He^+ seguido por el correspondiente al Ne^+ y Ar^+ como se observa experimentalmente.

Los picos correspondientes a la Neutralización Auger (NA) de He^+ y Ne^+ pueden verse en la figura 2.1. Para el caso del bombardeo con Ar la energía correspondiente a la neutralización Auger cae completamente en la región del pico de electrones secundarios verdaderos. Una característica típica que puede utilizarse a modo de huella digital de emisión potencial Auger es la dependencia

energética de la misma. Como se mencionó previamente la NA es un proceso en el cual un electrón es transferido por efecto túnel, que ocurre durante la aproximación del ion, su importancia decrece a medida que la energía cinética del proyectil se incrementa. El tiempo de interacción ion-superficie determina la eficiencia del efecto túnel, así mientras mayor es la velocidad del ion –y por lo tanto menor dicho tiempo- el proceso de NA es menos eficiente que la emisión cinética. Este efecto se aprecia en la Figura 2.1 para He^+ y Ne^+ , en la que se ve que los espectros de baja energía difieren menos entre sí que aquellos a mayores energías.

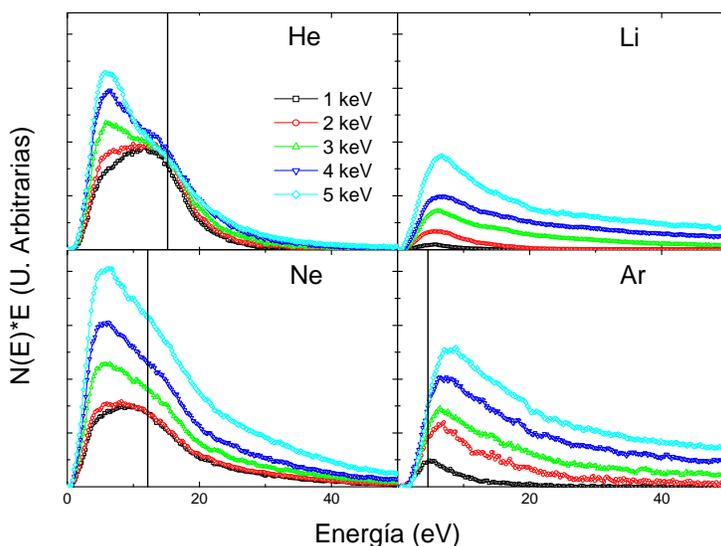


Figura 2.1: Emisión de electrones secundarios vs energía cinética para diferentes iones impactantes y distintas energías. Las líneas verticales representan el máximo de energía esperado para una neutralización Auger [26]. Para He^+ y para Ne^+ la menor energía corresponde a 1,5 keV.

La importancia relativa de la emisión cinética y potencial puede inferirse a partir de estos resultados. Por ejemplo, mientras para Ne^+ la señal SEE es mayor que para He^+ para altas energías, esta decae más rápidamente para las menores velocidades del ion, que es cuando la neutralización Auger resulta ser más importante. Por esto es posible concluir que la emisión potencial es más importante para He^+ que para Ne^+ . Para energías más bajas y por ende velocidades más bajas para cada ión, las señales de SEE varían poco para estos dos iones, destacando una vez más la importancia de la NA en este rango de energía. Realizando un análisis similar para la SEE producida por bombardeo con Ar^+ , es posible concluir que en este caso los mecanismos de emisión cinética son más importantes, ciertamente esto también aplica al caso del Li^+ en donde la señal SEE es muy baja para 1 keV ya que no existe NA.

El resultado más llamativo en los espectros de SEE producidos por iones Ar y Li en la figura 2.1 es la presencia de una fracción de electrones secundarios de energías altas (que superan los 100 eV para iones Li de 5 keV). La energía de estos electrones no se halla centrada en torno a un pico sino que abarca un rango amplio (cercano a 100 eV para iones Ar a 5 keV).

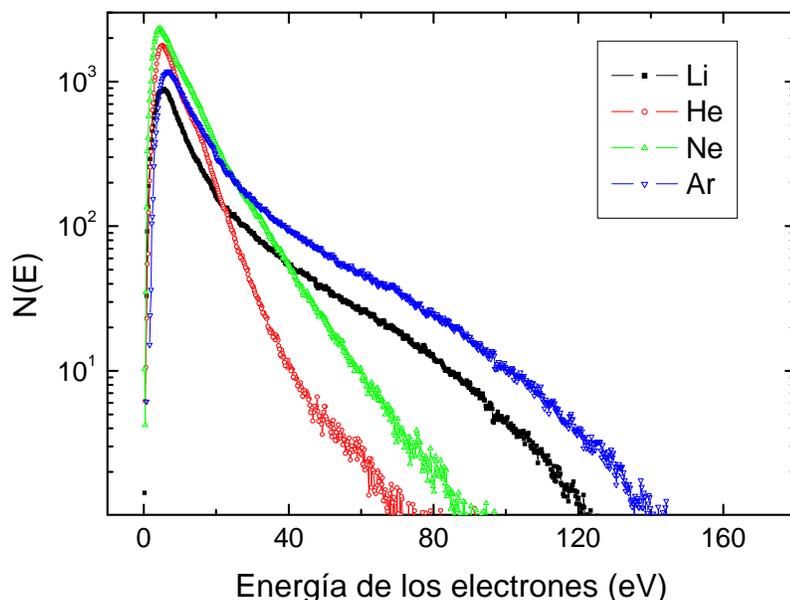


Figura 2.2: Espectros de energía para Li^+ , He^+ , Ne^+ y Ar^+ incidente con una energía de 5 keV en Cu(100). Los espectros están corregidos por la transmisión del analizador.

Los espectros para Ar^+ , Li^+ y también Ne^+ muestran en la región de más alta energía un descenso paulatino en el número de cuentas, a modo de una “cola”. Para resaltar este detalle en la Figura 2.2 se presentan resultados correspondientes a la mayor energía (5 keV) utilizada en este trabajo para los iones Ne, Ar, He y Li y con los espectros de energía corregidos por la transmisión del analizador ($N(E)$). La ordenada se halla en escala logarítmica con el propósito de observar de forma más detallada los resultados. Mientras que los espectros para He^+ y Ne^+ presentan zonas de alta energía que poseen una dependencia exponencial con la energía (observable como una recta en semilogarítmico), para Li^+ y Ar^+ se observa una “cola” cuyo decaimiento es no exponencial. El decaimiento exponencial es una marca característica del ensanchamiento debido a efectos cinéticos. Si se limita el análisis a los iones de gases nobles, es posible ver que el efecto responsable de las “colas” se incrementa con la masa y la energía del proyectil. Este resultado se halla en concordancia como los resultados experimentales de Baragiola et al. [27,23] y en

consecuencia podría asignársele la misma explicación; un gran número de orbitales llenos promovidos conduce a mayores energías cinéticas de los electrones emitidos. Sin embargo, esta no es la única explicación posible, los cálculos de Jakas [19] basados en el modelo denominado “Fermi Shuttle”, cuyo fundamento se analiza en el capítulo introductorio, predicen que a medida que aumenta la masa del proyectil o bien del blanco se espera una cantidad mayor de electrones rápidos emitidos. Esto también es compatible con el incremento con la masa del proyectil en la extensión de la “cola” que presenta el bombardeo con los iones de gases nobles ensayados.

La inclusión de los resultados de Li^+ introduce sin embargo una diferenciación importante. En efecto, a pesar de que la masa y las velocidades del Li^+ son comparables a las del He^+ , los espectros de SEE son más parecidos al caso del Ar^+ que al del He^+ . El Li^+ produce también colas más largas que el Ne^+ , en contra de la idea de la promoción de niveles internos. Debido a que este resultado está en contra de la interpretación basada en la promoción de niveles internos resta analizar cómo se comparan estos resultados en el contexto del mecanismo FS. Dado que la probabilidad de neutralización es importante en el rango de energía estudiado, parece razonable pensar en la dependencia con la carga del ion del proceso FS [19]. Como ya se mencionó en la introducción a la primera parte, la estabilidad de dicho mecanismo está relacionado con el estado de carga del proyectil incrementándose a medida que aumenta la carga del mismo.

En una aproximación simple el tiempo de supervivencia de un ion durante la interacción con una superficie está relacionado con la energía de ionización de cada elemento. Así, iones cuyo nivel energético vacante resuena con niveles ocupados de la banda de valencia son susceptibles de ser neutralizados por NR. Mientras mayor es la energía de ionización, la neutralización más probable es la NA del proyectil. Siendo la NR un mecanismo más eficiente que la NA es de esperar una mayor neutralización de los proyectiles mientras mayor sea su energía de ionización.

En la Tabla 2.1 se comparan las energías de ionización y la electroafinidad de los distintos iones. Como se ve el litio posee la menor energía de ionización del grupo y por tanto es de esperar que su tiempo de supervivencia como ion sea el mayor. Así, puede que los iones Li^+ resulten menos efectivos que el caso del Ne^+ para producir electrones de alta energía cinética en cada colisión. Esto es debido a la dependencia másica del mecanismo FS. Pero, mientras los iones Ne^+ son neutralizados lejos de la superficie, la dependencia con la carga del ion de FS hace que este mecanismo se halle operativo para Li^+ durante toda la trayectoria de su colisión. Así mismo, los iones He^+ no producirían tales “colas” a ninguna energía cinética, a pesar de poseer una masa muy similar a la de los iones Li. Esto ocurre principalmente a causa de que la elevada energía de

ionización del He lo hace más susceptible de ser neutralizado que en el caso de Li, inhibiendo la aceleración FS de electrones durante el bombardeo con iones He.

Ion	Energía de Ionización (eV)	Afinidad electrónica (eV)
He	24,73	0,22
Li	5,41	-0,62
Ne	21,68	0,30
Ar	15,80	0,36

Tabla 2.1: Energía de primera ionización y afinidad electrónica de los distintos iones utilizados.

Poco después de que se midieran electrones rápidos a partir de colisiones lentas [12], se propuso una alternativa [28] en la que se consideraba la posibilidad de que las partículas detectadas no fueran electrones sino aniones de Cu arrancados de la superficie o incluso, en el caso de bombardeo con helio, que se tratara de iones negativos de He retrodispersados. Esta hipótesis fue duramente criticada [29] debido a que las energías cinéticas de las partículas eran consistentes con su identificación como electrones. Sin embargo, adicionalmente a la emisión de electrones, Van Someren et al. [30], determinaron a través de mediciones de tiempo de vuelo, la presencia de iones negativos de Cu durante colisiones entre iones de átomos pesados y Cu (110). La comparación de las mediciones de gases nobles con las de Li^+ permite clarificar también este punto. Cualquier modelo basado en la eficiencia de decaído de los iones ensayados en este trabajo, predecirá una mayor cantidad de aniones de cobre producidos para el bombardeo con Ne^+ que en el caso de Li^+ . Esto ocurre debido a que la menor relación de masas entre el Ne^+ y el Cu hace que sea mayor la energía transferida a los átomos de Cu durante la colisión y consecuentemente su eyección. Esto va en contra de los datos experimentales presentados en la Figura 2.1 y Figura 2.1. Tampoco es posible explicar este efecto en términos de iones negativos retrodispersados. De hecho, a pesar de que la probabilidad de supervivencia del He^- está en controversia [12,28,29] la del Li^- es más fácilmente predecible. Comparando las afinidades electrónicas (ver Tabla 2.1) se observa que no hay posibilidad de tener señales de Li^- mayores que las de He^- como las que serían necesarias para explicar los resultados aquí expuestos.

Otro fenómeno que se ha propuesto para explicar la presencia de electrones de alta energía es la difracción por la red cristalina. En la Figura 2.3 se presenta evidencia que muestra que este

mecanismo no es el responsable. Se contrastan espectros de SEE producidos por bombardeo con iones Ar y Li sobre muestras de cobre policristalino y monocristalino. Como se observa no existen diferencias apreciables en cuanto a la forma del espectro. Este experimento es conclusivo acerca de que los electrones secundarios energéticos no pueden deberse a efectos de difracción.

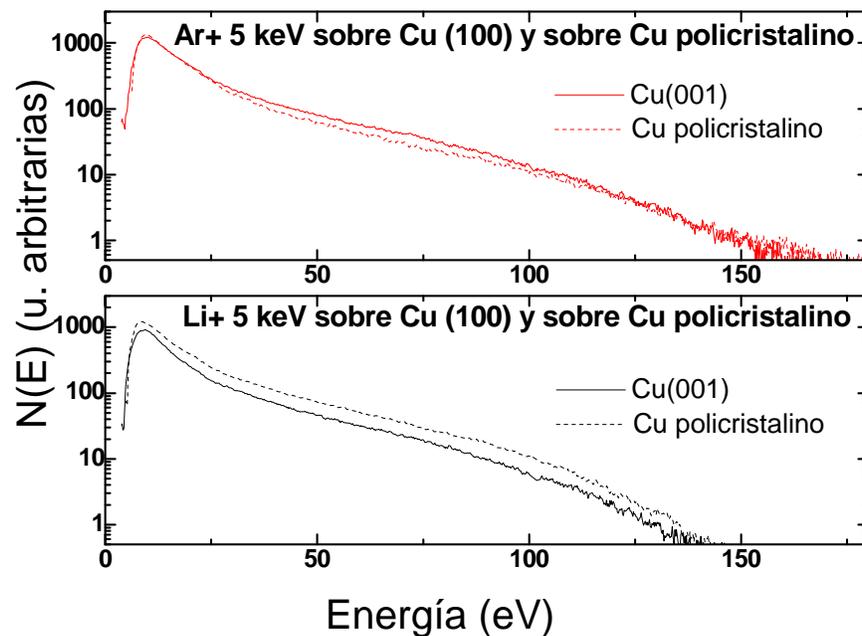


Figura 2.3: Comparación entre espectro de electrones secundarios inducidos por bombardeo de Ar^+ y Li^+ a 5 keV sobre Cu (001) y Cu policristalino.

En resumen, dado que ni el Cu-arrancado de la superficie ($\text{Li} > \text{Ne}$) ni tampoco iones negativos retrodispersados ($\text{Li} > \text{He}$) son responsables de la estructura observada en los espectros de SEE para el bombardeo con iones Ar y Li en región de alta energía, siguiendo la línea previa de razonamiento, es razonable pensarlos como electrones acelerados a través del efecto “ping-pong” del mecanismo. Para el caso del Li^+ su baja energía de ionización prolonga su permanencia como ion haciendo eficiente el fenómeno de aceleración de FS.

2.4 Conclusión.

Se muestra la emisión electrónica inducida por bombardeo de Cu (001) y con iones Li, Ar, Ne y He. Se observó que mientras para iones de He y Ne la SEE está dominada por la NA, para iones Li y Ar se detecta la presencia de electrones de alta energía, que no pueden explicarse sobre

la base de NA, promoción de niveles atómicos ni a fenómenos de difracción. Esta emisión se puede entender en el marco del mecanismo de aceleración de electrones FS.

CAPÍTULO 3:

Estudio de películas delgadas de AlF_3 .

3.1 Introducción

La mayoría los estudios de SEE, abordan la emisión electrónica en metales mientras que para el caso de aislantes las investigaciones son escasas. No hay duda de que el trabajo con metales es más sencillo, ya que son normalmente monocristales de elementos puros fáciles de limpiar, preparar y modelar. Sin embargo, la necesidad de entender el comportamiento de aislantes bajo irradiación iónica y electrónica se ha incrementado tanto desde el punto de vista de la física básica como de las aplicaciones tecnológicas. Por otra parte, la litografía de patrones a escala nanométrica [31-38] es otro campo donde el bombardeo es el problema clave. En este aspecto, el interés se halla centrado en resinas inorgánicas electrosensibles formadas por haluros metálicos. Materiales como AlF_3 y aleaciones AlF_3/LiF presentan radiólisis, vale decir la desorción del flúor con la formación de una capa metálica, bajo irradiación electrónica. Este proceso es relativamente complejo e involucra diversos mecanismos en competencia tales como la desorción estimulada Auger, la migración de excitaciones primarias, auto atrapamiento y eyección electrónica así como también difusión termoactivada de defectos (centros H y F) [39].

Las diferencias esperadas de la emisión electrónica inducida en metales y en aislantes están originadas en sus distintas estructuras de banda. Como se mostró en la introducción en el caso de aislantes, la función trabajo es reemplazada por la suma de la energía media del *band gap* y la afinidad electrónica, disminuyendo por lo tanto la energía disponible para el transporte y escape de los electrones generados por un proceso Auger. Sin embargo, se ha observado un incremento de la cantidad de electrones secundarios de aislantes, comparado con los de metales [40,41]. Riccardi et al [49] basados en la dependencia del coeficiente de emisión de electrones secundarios con la energía y el tipo de ion incidente propuso el decaimiento de excitones como el mecanismo principal en emisión electrónica inducida por iones de baja energía en MgO .

En este capítulo se presentan resultados de la emisión electrónica inducida por bombardeo con distinto tipo de iones; He^+ , Ne^+ , Ar^+ y Li^+ sobre Fluoruro de Aluminio para energías entre 1 y 5 keV. Se discute sobre un mecanismo cinético de producción de electrones secundarios que puede asociarse al decaimiento de excitones. En la primera parte se estudia el crecimiento de películas de AlF_3 y a la caracterización de los mismos bajo estrés térmico, bombardeo electrónico e iónico para entender la respuesta del material y determinar la influencia que puede tener sobre la emisión de electrones secundarios. En otras palabras, para dar confiabilidad a las conclusiones sobre el mecanismo de emisión electrónica inducida por bombardeo iónico aquí propuesto.

3.2 Detalles experimentales

3.2.1 Experimento

Las mediciones fueron realizadas en un sistema de análisis de superficies comercial de ultra alto vacío con una presión base de 10^{-10} Torr que alcanza los 10^{-9} Torr durante la operación del cañón de gases nobles. Los espectros fueron adquiridos mediante el uso de un analizador electrostático de espejo cilíndrico (CMA) con una resolución de 0,6%. Las mediciones de electrones secundarios fueron realizadas utilizando el modo de contador de pulsos del espectrómetro y los espectros de electrones Auger se adquirieron en el modo diferencial *lock in* cuya modulación fue de 4 eV pico a pico. Las películas del AlF_3 fueron depositadas in situ usando una celda de Knudsen cargada con AlF_3 anhidro (CERAC Inc, Milwaukee, Wisconsin, USA, 99.5%). Dicha celda fue cuidadosamente desgasada, y obturada durante dicho procedimiento para evitar contaminar la muestra. Los espesores de las capas evaporadas fueron estimados midiendo espectros Auger de las transiciones F-KLL, y $\text{Al-L}_{2,3}\text{VV}$ y teniendo en cuenta la diferencia del camino libre medio elástico de los electrones Auger. Los films de AlF_3 fueron crecidos sobre un monocristal de Cu (001). El sustrato de Cu (001) fue limpiado de la misma manera que en el capítulo anterior. Antes de la evaporación de las películas se verificó que la muestra se encontrara a temperatura ambiente. La presión en la cámara se mantuvo en el rango de 10^{-10} Torr. En estas circunstancias los films de AlF_3 presentan la estequiometría correcta y carecen de orientación superficial preferente [43]. Los films analizados fueron de entre 40 Å y 50 Å de espesor. Estos espesores resultaron lo suficientemente grandes para atenuar cualquier señal de SEE proveniente del sustrato pero a la vez delgados para evitar la carga de la muestra.

Los cañones de Li^+ y de iones de gases raros impactaron la superficie en ángulos de 54° y 60° respectivamente. La corriente de iones se mantuvo cercana a $10\text{nA}/\text{cm}^2$ para evitar la contaminación de la muestra (especialmente en el caso de bombardeo con iones de Li). Durante el bombardeo con electrones (AES) se trabajó con baja corriente y 3 keV de energía para que la muestra no experimente radiólisis.

3.2.2 Tratamiento de datos

El método de análisis de factores (FA) se discute en el Anexo III, es por esto por lo que en esta sección solo se comentan detalles de la aplicación del mismo a los resultados.

La aplicación del FA a los espectros de electrones secundarios resultó de utilidad para aislar el mecanismo que se discute en este capítulo. El primer paso del método de FA es la determinación del número de factores linealmente independientes, es decir, el mínimo número de componentes puros requeridos para describir la serie completa de espectros correspondientes a la evolución estudiada. Esto implica la comparación del error experimental con el obtenido de reproducir los datos experimentales utilizando un conjunto mínimo de factores. Este procedimiento es realizado a medida que los espectros de electrones secundarios son introducidos en forma secuencial [44], y cada vez que dicho error sobrepasa el experimental un nuevo factor aparece en el proceso. Una vez que el número de factores independientes es conocido la línea de SEE de un proceso puro (base) es aislada a través de un proceso de ajuste de mínimos cuadrados denominado transformación al blanco (TT) [44,45]. El paso final del método de FA es la correlación entre las bases obtenidas y los datos experimentales.

3.3 Resultados

3.3.1 Estabilidad del AlF_3 en Cu(100) con la temperatura

En la Figura 3.1 se muestran espectros de pérdida de energía para cobre limpio y pasa un film de AlF_3 de 15nm de espesor. El espectro de Cu presenta el típico pico ensanchado correspondiente a las pérdidas por excitación de plasmones, mientras que el espectro para el film aislante muestra un band gap de alrededor de 9 eV. Dado que no hay a la fecha mediciones publicadas del band gap del AlF_3 , este valor debe ser comparado con el arrojado por cálculos que involucran *clusters* y programas tipo *Gaussian*, esto representa 14 eV [46]. La comparación debe ser tomada con cuidado ya que los cálculos que usan *clusters* presentan fuertes limitaciones, y pueden presentarse diferencias entre el comportamiento de volumen y el de films delgados de material. Un ejemplo de tal diferencia es que para de los espesores discutidos en este capítulo (<5nm) solo son evidentes efectos mínimos de carga.

En el inserto de la Figura 3.1 puede verse la evolución de las líneas Auger a lo largo del crecimiento de los films aislantes. Inicialmente, en la superficie limpia de Cu los únicos picos observables son aquellos que corresponden a las transiciones Auger Cu LMM (60 eV) y KLL(920 eV). Tan pronto como la evaporación da inicio estos picos comienzan a decrecen en intensidad y los

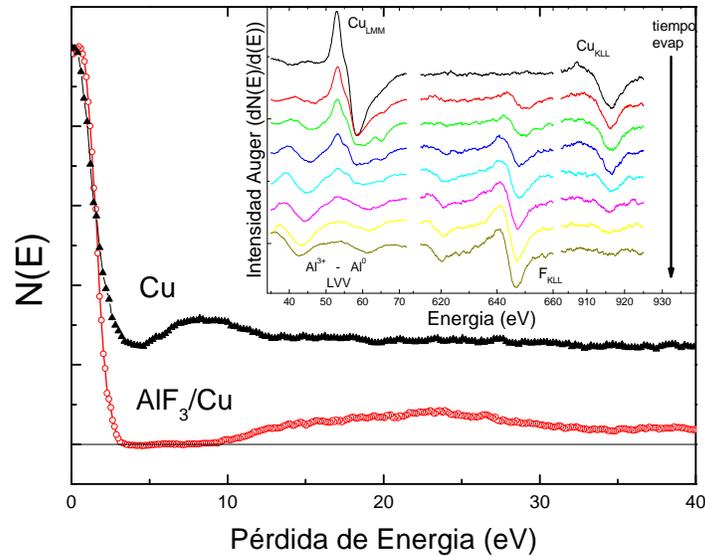


Figura 3.1: Espectros de pérdida de energía de electrones de Cu(001). Inserto: evolución de las líneas Auger a lo largo del crecimiento.

picos correspondientes al fluoruro de aluminio, vale decir los propios de las transiciones Auger del Al L_{2,3}VV (43 eV) y la del F KLL (650eV) se incrementan en magnitud. Tal evolución hace posible calibrar el espesor de las muestras y por consiguiente el flujo de AlF₃. El gran desplazamiento químico, respecto del Al metálico, que experimenta su correspondiente transición Auger debido a encontrarse en una matriz de flúor (Al⁰; 65eV) da cuenta de su elevado estado de oxidación (+3) en este material. Sin embargo, en este caso en particular la aparición de Al⁰ es evidente. Esto muestra el cuidado extremo que se debe tener al controlar la calidad de los films en cuanto a la dosis y energía de los electrones utilizados.

El experimento que se muestra en la Figura 3.2 permite comparar el efecto del calentamiento de la película de AlF₃ por dos métodos. En primer lugar se observa el efecto de el calentamiento por bombardeo electrónico en la parte posterior de la muestra (izquierda superior e izquierda inferior de la figura) y en segundo el calentamiento producido solamente por radiación (derecha superior e inferior). Este experimento permite evaluar la estabilidad térmica del film y más generalmente, está motivado por la necesidad de encontrar condiciones que garanticen la medición del efecto del bombardeo con partículas energéticas.

La línea superior muestra mediciones de AES, la inferior espectros de SEE, la columna izquierda corresponde al calentamiento mediante bombardeo electrónico en la parte inferior de la muestra mientras que la segunda corresponde a calentamiento por radiación térmica solamente. Las diferencias producidas por ambos procesos de calentamiento son evidentes y probablemente debidas a un número, que aun siendo pequeño es importante, de electrones que impactan la

superficie de la muestra. El blindaje del filamento con cuarzo puede prevenir este efecto. Aparentemente este número mínimo de electrones incidentes es suficiente para producir cambios químicos en la composición de la superficie de la muestra. Los resultados de este experimento, además de indicar cuáles son las condiciones apropiadas y los recaudos que hay que tomar para medir correctamente este tipo de muestras, destacan como la SEE inducida por iones puede proveer información útil para la caracterización de las películas de AlF_3 .

Para el caso del bombardeo electrónico en la parte posterior de la muestra la señal AES de F comienza a decrecer desde el principio al igual que la de Al^{+3} . Para temperaturas por debajo de 400°C la señal de Cu aparece y simultáneamente se observa una caída de la intensidad del pico Auger del Al^0 . Todo este comportamiento es compatible con una reducción del estado de oxidación del Al^{+3} a Al^0 y la evolución de F^- a F^0 inducida por bombardeo electrónico. Este proceso termina con un descenso rápido de la concentración relativa de Al en la superficie. La posterior limpieza del Cu por bombardeo con Ar muestra una distribución de Al más profunda, lo que indica difusión de Al hacia el volumen de Cu. La evolución de los espectros de SEE inducida por bombardeo con Ar^+ a lo largo de este proceso muestra de otra forma el mismo mecanismo que el descrito por AES. De hecho, la aparición de la línea Auger LMM es una evidencia del incremento de los enlaces Al-Al. La excitación de la capa L del Al es solo posible para energías del ion Ar del orden de 5 keV cuyo impacto genera colisiones simétricas Al-Al a lo largo de la cascada de colisiones [47].

El otro experimento, calentamiento por radiación, muestra que la estabilidad de la película

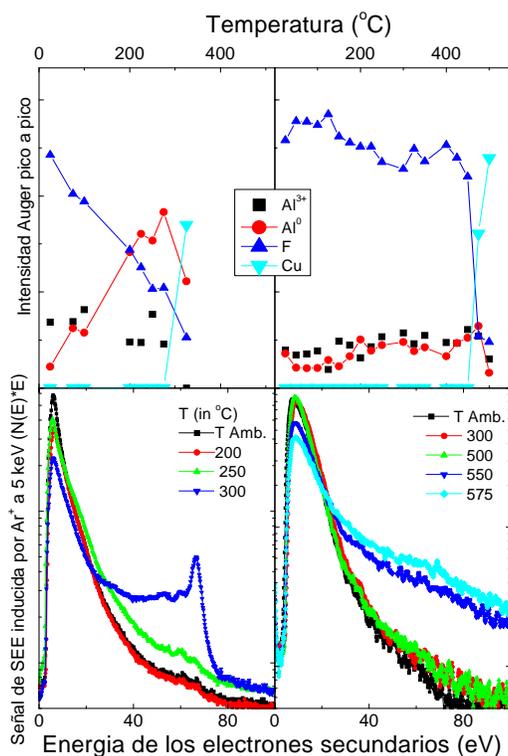


Figura 3.2 Evolución de la película de AlF_3 para distintos procesos de calentamiento seguidos mediante AES y SEES inducido por bombardeo con Ar^+

de AlF_3 se mantiene para temperaturas incluso mayores de 500°C . La caída en la señal Auger de todos los componentes, F, Al^{3+} e incluso una pequeña cantidad de Al^0 producto de la radiólisis por el uso del cañón de electrones en simultáneo con el crecimiento de la señal de Cu es compatible con la evaporación del AlF_3 como una molécula completa. Este razonamiento se apoya además en que la temperatura a la que se produce este efecto es similar a la utilizada en la celda de Knudsen para crecer los films. La evolución de los espectros de SEE inducidos por bombardeo con Ar muestran características consistentes con este modelo:

- i) No se observa el pico Al LMM, mostrando la ausencia de Al-Al vecinos
- ii) La aparición de la cola de alta energía por encima de 500°C que como se mostró en el capítulo anterior es una clara identificación de la aparición de parches de cobre limpio en la superficie (48).

3.3.2 Emisión de electrones secundarios inducida por iones.

En la Figura 3.3 se muestra un resumen de los resultados de la emisión de electrones secundarios de AlF_3 inducida por el bombardeo de diferentes. En esta figura, todos los resultados

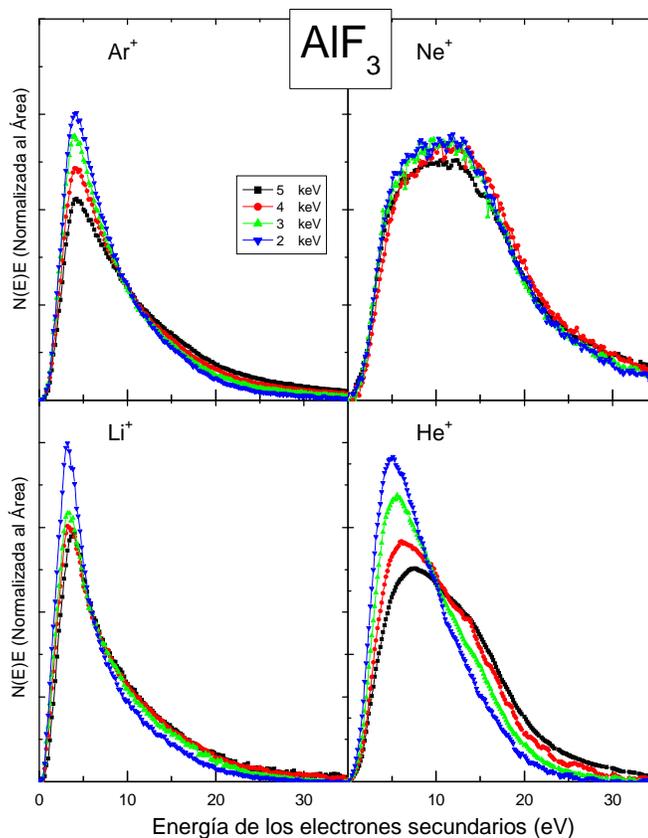


Figura 3.3: Emisión de electrones secundarios de AlF_3 inducida por bombardeo con distintos iones.

se presentan normalizados al área sin corregir por la transmisión del analizador para destacar la contribución de los electrones más energéticos. La aparición de un pico en torno a 15 eV para He^+ y Ne^+ , es el resultado más importante en este experimento. La existencia de un punto de cruce en los espectros normalizados de Ar^+ sugiere la presencia del pico de alta energía también para este proyectil en tanto que para el caso de los iones Li^+ el punto de cruce está a menor energía indicando la ausencia de dicho pico. El incremento en la importancia relativa de este pico con la energía sugiere un origen cinético para el mecanismo

3.4 Discusión

El método de FA se ha aplicado recientemente en nuestro grupo para la identificación de diferentes mecanismos de generación de electrones secundarios [20,109]. La existencia de un

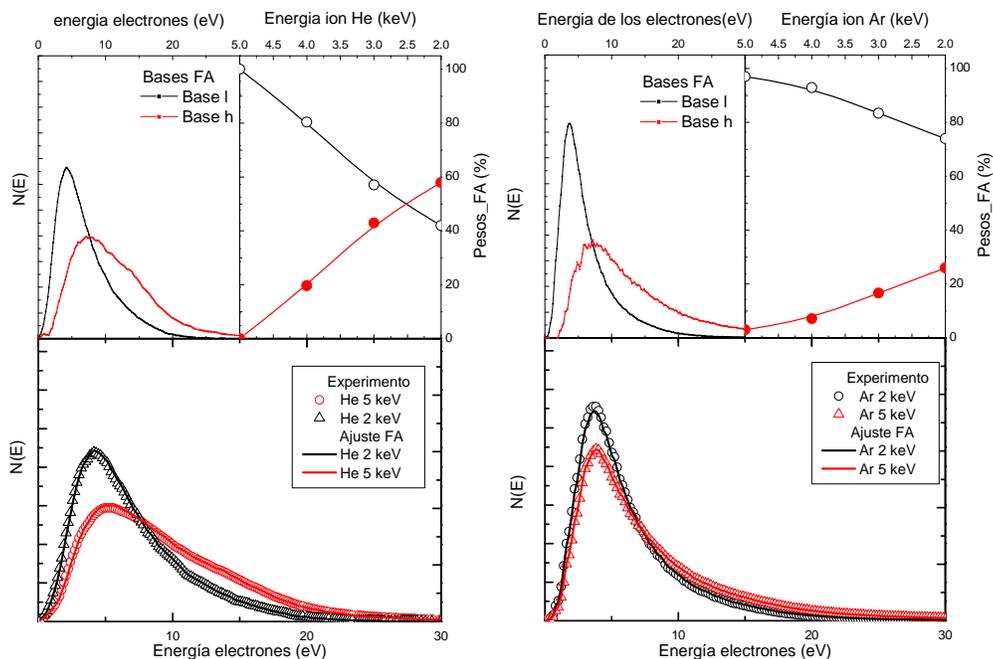


Figura 3.4: Resultados de aplicar factor análisis a los espectros de emisión electrónica por bombardeo de AlF₃ con iones He (izquierda) y Ar (derecha). Panel superior izquierdo de cada figura: bases linealmente independientes obtenidas. Panel superior izquierdo: porcentaje de cada base que compone cada espectro. Panel inferior: reproducción de espectros experimentales de emisión para iones de 2 keV y 5 keV

punto de cruce en los espectros correspondientes a los casos de He⁺ y Ar⁺ sugiere la existencia de dos mecanismos independientes para la generación de electrones (108). La independencia observada con la energía del proyectil para el caso de Ne⁺ indica, por otra parte, que existe solo un mecanismo de generación o todos los existentes poseen la misma dependencia con la energía.

Para realizar cualquier análisis sobre la distribución energética de los electrones secundarios debe corregirse previamente los espectros por la transmisión del analizador. Esto se logra dividiendo la señal por la energía cinética de los electrones. En la Figura 3.4 se muestran los resultados de aplicar FA a los electrones a los espectros de electrones secundarios inducidos por el bombardeo de He⁺ y Ar⁺ (figura 3.3). Estos resultados muestran que todos los espectros de SEE, para ambos iones, pueden ser ajustados utilizando solo dos componentes, como ya sugería la presencia del punto de cruce [108]. Los pesos de cada base para los espectros se muestran en el panel superior derecho de las Figuras 3.4.

La aplicación de FA revela para todos los casos, salvo para el ion Ne, dos mecanismos de generación de electrones secundarios asociados a las bases obtenidas. En la figura 3.5 se muestra la comparación entre bases obtenidas al aplicar FA. La base I está asociada a un mecanismo que produce electrones menos energéticos cuyo peso es mayor a baja energía de bombardeo. La base h aporta a la zona más energética y para el caso del bombardeo con He^+ y Ar^+ un máximo en torno a 8 eV siendo similar al promedio de los espectros para el caso de iones Ne.

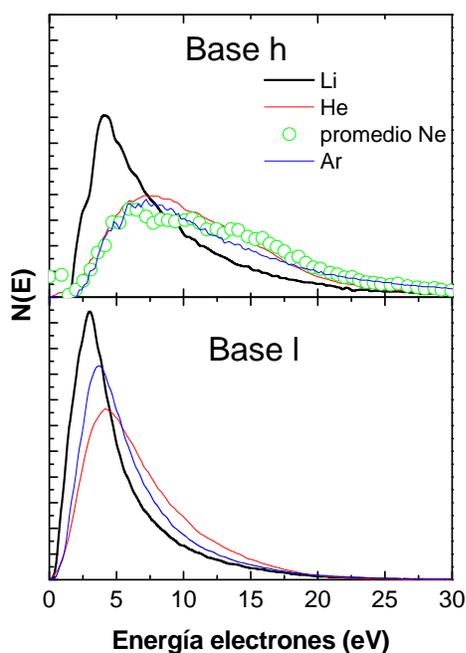


Figura 3.5: Comparación bases I y h obtenidas mediante FA para iones keV.

3.4.1 Modelo

Riccardi et al. [49] han reportado para el caso de bombardeo iónico de MgO la independencia de la SEE con la naturaleza de los iones incidentes. Según su interpretación, y basándose en la similitud entre el rango de energía de los electrones secundarios con el esperado para excitones obtenido mediante experimentos de espectroscopía de pérdida electrónica, sugieren la presencia de un mecanismo de emisión de electrones secundarios mediado por el decaimiento de excitones. Según su interpretación el impacto iónico produce la población de niveles excitónicos de energía mayor que el nivel de vacío y

menor a la del fondo de la banda de conducción. La presencia de un continuo de estados superficiales propicia la eyección de estos electrones al vacío con energía cinética no nula.

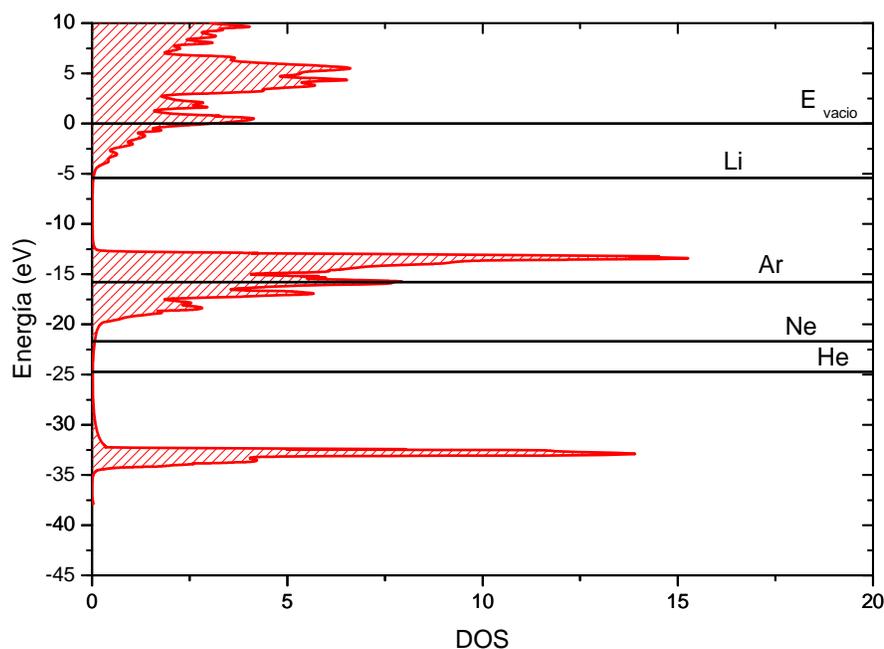


Figura 3.6: En rojo la densidad de estados calculada para AlF₃ (50), la energía de la ionización de los distintos iones se señala con líneas horizontales.

Aunque el MgO y el AlF₃ son aisladores, solo la afinidad electrónica del MgO es negativa. Esto implica que mientras para el MgO los estados excitónicos no son ligados para el AlF₃ pertenecen a la banda de conducción. Así, la supervivencia del excitón en el caso de MgO está controlada por estados superficiales que propician la eyección del electrón al vacío pero para el caso del AlF₃ su supervivencia depende de la conductividad del material y de la disponibilidad de electrones en la banda de valencia que se recombinen con el hueco. Por otra parte, la emisión de electrones secundarios a través de la desexcitación Auger de excitones se ha propuesto en sistemas de gap tan reducido como el grafito [24] y el grafeno [50]. En la Figura se muestra la densidad de estados del fluoruro de aluminio calculada por Chen et al. [51]. En ella se destaca la presencia de un gap de alrededor de 9 eV, valor en buen acuerdo con el obtenido en nuestros experimentos mediante EELS. Otras características observables son una banda de valencia con un ancho de 8 eV y una banda ligada entre 32 y 35 eV correspondiente al nivel 2s del. La DOS fue referida al nivel de vacío haciendo que el fondo de la banda de conducción resulte ligado 5 eV por debajo de la referencia para contemplar la afinidad del material [46].

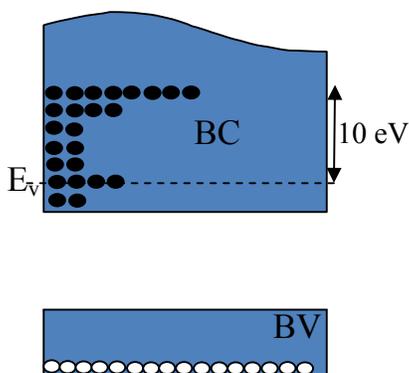


Figura 3.7: Esquema de bandas de valencia (BV) y conducción (BC), electrones (círculos negros) y huecos (círculos blancos). Se consideraron para el cálculo electrones en la banda de conducción de hasta 10 eV por sobre el nivel de vacío.

Considerando un modelo similar al de los excitones en HOPG, (24) la generación de huecos en el fondo de la banda de valencia correlacionados con electrones en la banda de conducción, se tiene una situación como la esquematizada en la figura 3.7. Debido a que carecemos en este caso de un cálculo cuántico realista de la probabilidad de excitación de estos electrones, en un primer modelo se supone la población de la banda de conducción por electrones excitados en forma proporcional a la densidad de estados. Este es claramente un modelo simplificado que permite una estimación de la viabilidad de este mecanismo. El decaimiento de dichos excitones a través de un proceso Auger producirá la emisión de

electrones desde la banda de valencia. Resumiendo las características de esta primera aproximación:

- Las probabilidades de transición son independientes de la energía
- La densidad de electrones en la banda de conducción es proporcional a la DOS total en dicha banda
- Los electrones de excitones ocupan estados de hasta 10 eV por encima del nivel de vacío
- Los huecos se concentran en el fondo de la banda de valencia. Si bien es posible considerar una población de huecos proporcional a la DOS en la banda de Valencia, lo aproximado del modelo no justifica tal cálculo.

El número de electrones emitidos por este mecanismo resultará $N(E) \propto \rho(E_h) \int \rho_{BC}(E) \cdot \rho_{BV}(E) dE$ donde ρ es la densidad de estados, los subíndices BV y BC indican las bandas de valencia y conducción respectivamente y E_h es la energía del fondo de la banda de valencia. La energía cinética del electrón Auger emitido se calcula como la diferencia energética del estado de la BC y la energía E_h menos la energía de ligadura del electrón en la banda de valencia. En la figura 3.8 (a) se esquematiza el proceso propuesto para el decaimiento de excitones con emisión de electrones Auger en tanto que en (b) se comparan las bases h resultantes del método de FA para el caso de la SEE inducida por bombardeo con iones He y Ar, el promedio de

los espectros de SEE resultantes del bombardear con Ne y el espectro $N(E)$ obtenido de la convolución de la densidad de estados de la banda de valencia y conducción. El acuerdo entre el

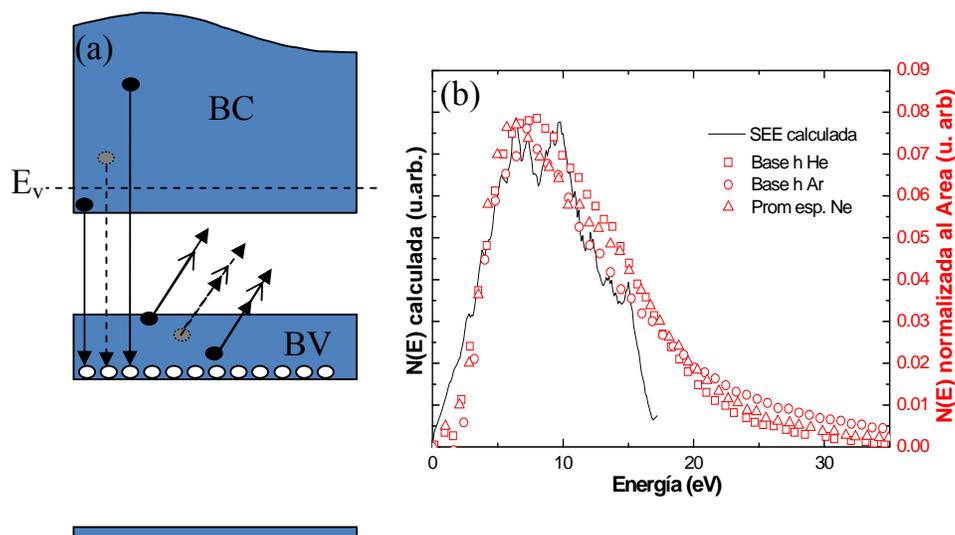


Figura 3.8 (a) Esquema del proceso de decaimiento de excitones con emisión de electrones Auger desde la banda de valencia (BV) (b) puntos rojos: Bases h resultantes de la aplicación de FA a los espectros de SEE por bombardeo con iones He y Ar y promedio de los espectros para bombardeo con Ne. Línea continua negra: Espectro de emisión secundaria calculada teniendo en cuenta decaimiento de excitones.

modelo y el experimento muestra que el decaimiento de excitones, con vida media superior a los tiempos del proceso Auger es un mecanismo plausible para la emisión de electrones secundarios generados por el bombardeo de películas delgadas de AlF_3 con iones energéticos.

Una forma independiente de probar el modelo es a través de la espectroscopia de pérdida de energía. En efecto, el bombardeo con electrones produce la promoción de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. La pérdida de energía de los electrones incidentes, la

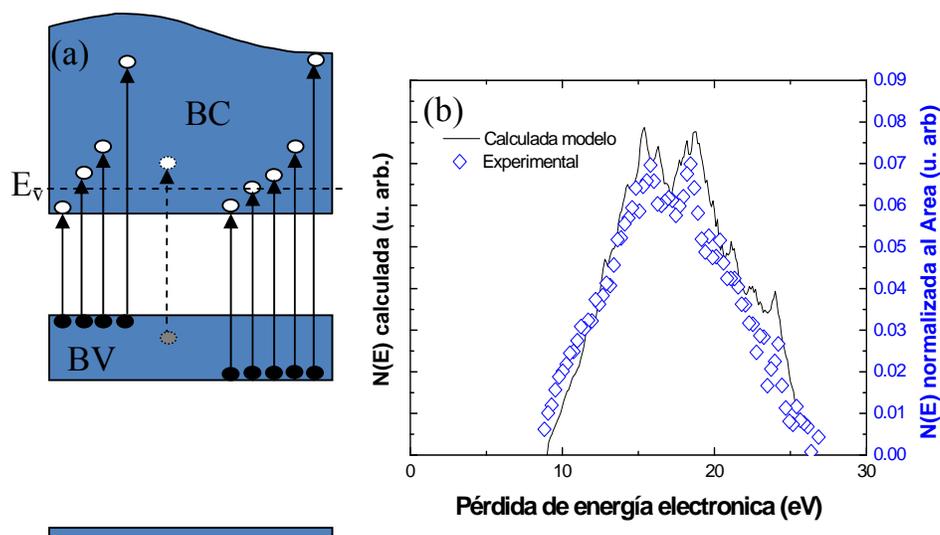


Figura 3.9: (a) Esquema de las transiciones consideradas para el cálculo del espectro teórico (b) Línea continua negra: espectro de energía de pérdida calculado, rombos abiertos: Espectro experimental de pérdida de energía electrónica correspondiente a la figura 3.1

magnitud sensada por EELS, está determinada por la diferencia de energías entre los estados y estará pesada por la densidad de estados ocupados de la BV y vacíos de la BC. Es decir, una distribución similar a la prevista por el modelo de desexcitación del excitón considerando los huecos generados en el fondo de la BV. En la figura 3.9 (a) se muestra este proceso mientras que en la (b) se compara el espectro de EELS con el cálculo de pérdida. El buen acuerdo entre el experimento de EELS y el cálculo brinda evidencia adicional apoyando la generación de excitones y su posterior decaimiento como mecanismo de generación de los electrones energéticos en AlF_3 .

En la Figura se muestran espectros normalizados al área de SEE inducida por electrones primarios de energías de entre 180 eV y 1000 eV. Se encuentran superpuestas en esta figura las bases l y h (multiplicadas por la energía) del caso de bombardeo con iones He. Se identifican dos estructuras; mientras a baja energía de bombardeo electrónico predomina un pico con las

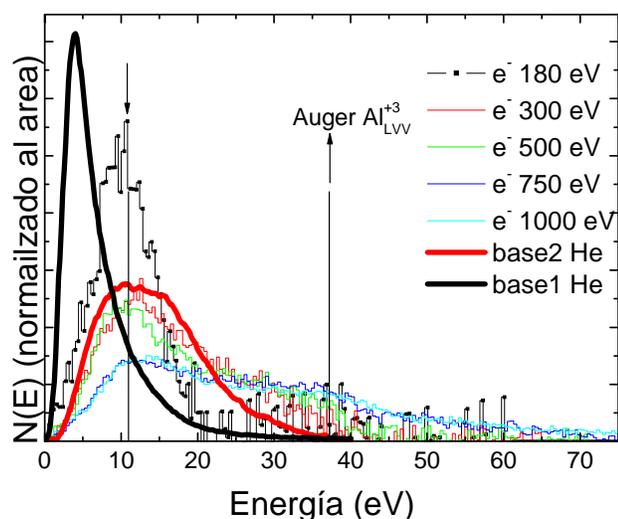


Figura 3.10: Espectros de electrones secundarios producidos por bombardeo electrónico. Se han superpuesto las bases 1 y 2 obtenidas del bombardeo con He^+ .

características de la base h del caso de iones He, a energías más altas aparece el pico correspondiente a la transición L_{VV} del Al^{+3} . La similitud en la posición energética sugiere que al igual que para el caso de iones los excitones producidos por bombardeo electrónico de baja energía -en donde es más probable excitar electrones del sólido menos ligados- decaen emitiendo electrones Auger de la banda de valencia. Al aumentar la energía aumenta también la eficiencia de la excitación de transiciones Auger más energéticas como la que predomina a 40 eV y que corresponde a la transición $\text{L}_{2,3}\text{VV}$ del Al en el fluoruro.

Una vez analizada la factibilidad de los excitones en el AlF_3 , resta discutir los mecanismos que hacen posible la generación de los mismos a partir del impacto iónico. Para determinar rigurosamente la energética de los niveles de los proyectiles intervinientes en los intercambios de carga que originan los excitones es necesario realizar un cálculo mecanocuántico dinámico cuya realización es un proyecto a futuro. Sin embargo, observando la energía del nivel de ionización estático de los iones ensayados se observa que cuanto más resonante se halla el nivel con el fondo de la banda de valencia mayor es el peso de la base h para las condiciones experimentales utilizadas lo que lleva a pensar que, en forma similar a la interacción He^+ HOPG (24), la Neutralización resonante del ion incidente es importante en el mecanismo de generación de los excitones.

3.5 Conclusiones

Se realizaron mediciones de emisión de electrones secundarios de AlF_3 excitados por el bombardeo con iones. Se estudió la estabilidad termica de films delgados mediante la medición simultanea con espectroscopia Auger y SEE encontrando que la espectroscopia de SEE provee una forma para analizar la evolución de los films sin producir radiólisis. Al estudiar la SEE producida al bombardear films delgados con iones de gases nobles y Li se encontraron dos mecanismos diferentes que dependen de la energía y el proyectil. Para Ar, Ne y He se observa un pico de alta energía que atribuimos a la desexcitación Auger de estados excitónicos poblados durante la colisión. Este mecanismo es único para el caso de Ne y no existe para Li. Para el caso de Ar, Li y He se observa la existencia de un mecanismo de generación de electrones secundarios de energías menores de 5 eV originados probablemente en un mecanismo similar al propuesto por Riccardi et al. (49) de emisión al vacío de electrones en estados excitónicos.

SEGUNDA PARTE

P2.1 El Silicio Poroso

El Silicio poroso es un material formado a partir de silicio cristalino al que se le ha sustraído volumen de silicio dejando en su lugar una red de poros. El material remanente adquiere la forma de una estructura de aspecto esponjoso de gran superficie específica y baja densidad, conformada por nano o microcristales de forma acicular.

Desde el descubrimiento por parte de Canham [51] de que el silicio poroso (PS) luminesce de manera eficiente, este material ha sido intensamente estudiado y se han encontrado numerosas aplicaciones en electrónica y fotoelectrónica [52-55]. Por ejemplo, se ha demostrado que los emisores de efecto de campo [42] fabricados con silicio poroso tipo n y los dispositivos electroluminiscentes fabricados con PS operan como emisores superficiales de cátodo frío [56]. Más aún, se ha reportado la generación de plasma en la estructura porosa [57].

Todas estas características son útiles para la fabricación de visores planos de plasma y de emisión de campo [58]. Tanto para el entendimiento de la naturaleza de los fenómenos involucrados como para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas es necesaria una mejor comprensión de los procesos de generación y emisión de electrones secundarios (SEE). Si bien es cierto que la física de la SEE de películas delgadas dieléctricas ha sido ampliamente estudiada [59,60,47], los efectos de tamaño en las propiedades electrónicas del silicio poroso nanoestructurado introducen nuevas características que hacen interesante su estudio.

Adicionalmente, su elevada superficie específica y su biocompatibilidad lo vuelve un material de alto interés tecnológico habiéndose investigado con miras a la aplicación en sensores químicos [61,62] y biológicos [64-66] y en dispositivos biomédicos [67].

En la segunda parte de esta tesis se realiza el estudio de las propiedades de emisión electrónica del silicio poroso nanoestructurado sometido a bombardeo iónico y electrónico y el efecto que produce la irradiación electrónica sobre la composición química y las propiedades de este material.

P2.1.1 Fabricación del Silicio Poroso

El silicio poroso (SP) puede obtenerse mediante la anodización electroquímica de una oblea de silicio en una solución que contiene flúor. La morfología de los poros y el tamaño de los mismos

pueden variarse controlando la densidad de corriente, el tipo y concentración de dopantes, la orientación cristalina de la oblea y la concentración, viscosidad y temperatura del electrolito entre otros parámetros. Se puede preparar silicio poroso con tamaño de poros de entre 1 nm a varios micrones [68]. De acuerdo con la clasificación de la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) un material se denomina macroporoso si el diámetro medio de los poros es mayor que 50nm, mesoporoso si el diámetro es entre 2 y 50 nm o microporoso si es menor que 2 nm.

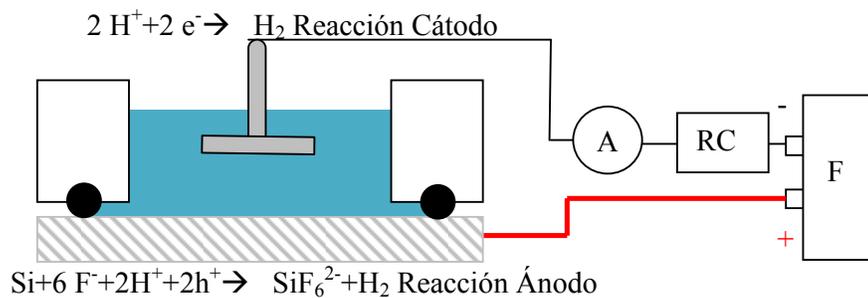


Figura P2.1: Esquema de la celda electroquímica de anodizado. Se muestran las hemireacciones electroquímicas y las conexiones eléctricas A: amperímetro y RC: un circuito regulador de corriente. F: fuente de tensión continua

Si bien no existe un consenso general en cuanto al mecanismo de formación de los poros, se piensa que involucra una combinación de factores electrónicos y químicos [69]. Algunas de las condiciones que deben cumplirse para que ocurra la formación electroquímica de poros son:

1. La masa de silicio debe aportar portadores positivos (huecos) durante la reacción electroquímica, y estos deben estar disponibles en la superficie.
2. Mientras que las paredes de los poros se mantienen inactivas, en los extremos de los poros ocurre la reacción de disolución. Una superficie que posee baja densidad de huecos no sufre ataque electroquímico. El agotamiento de huecos ocurre cuando cada uno de ellos alcanza la superficie y reacciona inmediatamente generando una zona de agotamiento o depleción.
3. Existe un valor crítico de densidad de corriente por encima del cual se produce electropulido. El material poroso se prepara usando densidades de corriente menores que la densidad de corriente crítica o densidad de corriente de electropulido.

El tipo de dopante del sustrato es importante debido a que determina la disponibilidad de huecos en la banda de valencia que son los equivalentes oxidantes clave en la reacción mostrada en la Figura P2.1.

Tanto para sustratos de Silicio dopados ya sean n o p la reacción es sensible a la cara del cristal. Los poros crecen propagándose principalmente en la dirección $\langle 100 \rangle$ del monocristal. Si bien el signo de los portadores mayoritarios cambia entre n y p, la reacción química en la interfase es la misma. Tal como muestra la Figura P2.2 bajo polarización catódica ambos tipos silicio son estables, pero bajo polarización anódica el silicio se disuelve. Como resultado de la competencia de transporte de carga y de masa a elevados potenciales anódicos la superficie de silicio sufre electropulido y adquiere una morfología lisa y plana. Pero con

potenciales anódicos bajos, la morfología de la superficie es dominada por un laberinto de canales que penetran profundamente en la masa del silicio, obteniéndose el SP. La formación de SP ocurre sólo en la parte inicial del crecimiento de la curva I-V, para un valor de potencial más bajo que el correspondiente al pequeño pico agudo llamado pico de electropulido, y depende de los parámetros de ataque electroquímico y del dopado de la muestra. La transferencia de carga realizada durante el proceso de ataque electroquímico requiere que el electrodo a anodizar provea carga positiva, lo que significa que los portadores que debe transferir al silicio deben ser huecos. Aún para silicio tipo n o intrínseco es posible conseguir una alta

concentración de portadores positivos, si se ilumina el material durante la reacción, o si se utiliza una diferencia de potencial suficientemente grande como para inyectar este tipo de portadores.

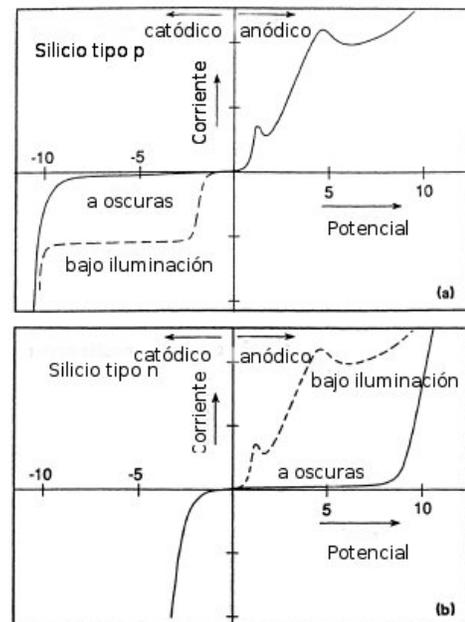


Figura P2.2: curvas I-V típicas para sustratos de silicio tipo p (a) y tipo n (b)

Un mecanismo simplificado para la reacción química de disolución de silicio se muestra en la Figura P2.3 [70,71]. La reacción electroquímica requiere un electrolito que contenga F^- . La aplicación de una corriente anódica oxida los átomos de la superficie de silicio, los cuales son atacados por el ion fluoruro. El proceso neto es una oxidación de 4 electrones, pero solo dos equivalentes son provistos por la fuente de corriente. Los otros dos equivalentes provienen de la

reducción de los protones en la solución por las especies superficiales SiF_2 . La formación de poros ocurre a medida que los átomos de silicio son removidos en la forma de SiF_4 , especie que reacciona con dos equivalentes de F^- en solución para formar SiF_6^{2-} .

La porosidad de la capa creciente aumenta monótonamente con la densidad de corriente aplicada y varía en un rango que depende de la concentración de impurezas. Como ejemplo, para el silicio mesoporoso obtenible usando silicio tipo p con altas densidades de dopantes (resistividades de 0,001 a 0,5 Ohm. cm) la variación posible resulta entre un 50 y un 90%. La actividad de formación de los poros ocurre solamente en la interfaz Si/Si poroso y una vez formada la morfología de los mismos no varía significativamente durante el resto del proceso de anodizado. Este modelo explica entre otras cosas la saturación de hidrógeno en las superficies de los poros a medida que procede el anodizado.

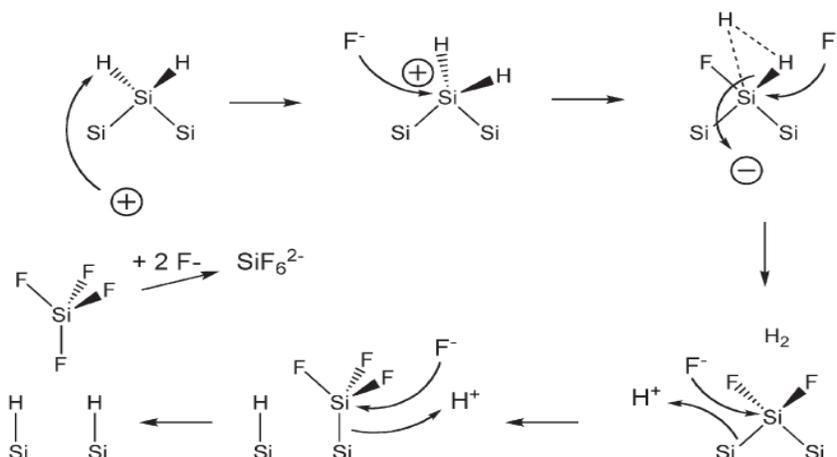


Figura P2.3: Mecanismo de la oxidación del Si durante la formación del Si poroso propuesto por Lehmann y Gösele [71].

Sin embargo, la porosidad de la capa creciente puede alterarse cambiando la densidad de corriente. La película continúa creciendo con esta nueva porosidad hasta que la corriente cambia nuevamente.

Esta característica permite la construcción de nanoestructuras en capas simplemente modulando la corriente aplicada durante la fabricación. Por ejemplo es posible preparar cristales fotónicos unidimensionales compuestos por un apilamiento de capas con distintas porosidades (que poseen distintos índices de refracción) con solo modular periódicamente la corriente de anodizado [72-74]. La habilidad para controlar la porosidad durante el proceso de formación electroquímico es una propiedad única del silicio poroso [51] que sumada a su biocompatibilidad resulta muy útil para aplicaciones en el campo de la liberación controlada de drogas [75].

P2.1.3 Preparación de las muestras de Si poroso

Las muestras de silicio poroso estudiadas en esta tesis fueron fabricadas a partir de obleas de Si monocristalino (100). El anodizado de los sustratos se realizó en todos los casos en el reactor que se esquematiza en la Figura P2.4, el mismo está constituido por dos piezas de teflón (I a) y (I b) que al ser ajustadas entre sí aprisionando el sustrato de silicio (VIII) forman una celda electroquímica. La estanqueidad de la cámara que contiene el electrolito está provista por un arosello de viton (VII) que se aloja en la pieza superior y se deforma contra la muestra. El ajuste del sistema se logra por medio de tres tornillos de teflón (V) que se roscan en la pieza inferior. El cátodo está constituido por una espira de platino (VI) fija a la pieza superior del reactor a través de un tornillo de acero inoxidable que actúa también como contacto para la conexión eléctrica. El contacto del ánodo es una placa de acero inoxidable (IX) sobre la que se apoya la muestra. El contacto puede mejorarse usando una película de aluminio evaporado sobre la parte posterior del sustrato (método usado cuando el sustrato posee alta resistividad) o simplemente usando pintura de plata o una gota de agua entre esta pieza y el sustrato de silicio.

El electrolito se carga en la cavidad formada entre el ánodo y la pieza superior de la celda evitando la generación de burbujas. La composición del electrolito varía de acuerdo a si se desea producir silicio nano, meso o macroporoso. Para obtener muestras de silicio nano y mesoporoso se utilizó como electrolito una mezcla 1:2 de ácido fluorhídrico (50%) y alcohol etílico absoluto mientras que para obtener silicio macroporoso la composición fue 1:9 de HF (50%) y Dimethylformamida. Cabe destacar que el electrolito no determina por sí mismo el tipo de estructura que se obtiene del anodizado. Las condiciones de resistividad del sustrato y la corriente de anodizado entre otras variables afectan la morfología final del material. Para mayor claridad en la introducción a cada capítulo se ofrece una descripción de las condiciones empleadas para las obtener las muestras ensayadas.

El reactor se conecta a una fuente de tensión continua, un amperímetro en serie y un circuito regulador de corriente que permite fijar las condiciones deseadas para la densidad de corriente en la muestra. El tiempo de anodizado, y la densidad de corriente determinan el espesor de la muestra.

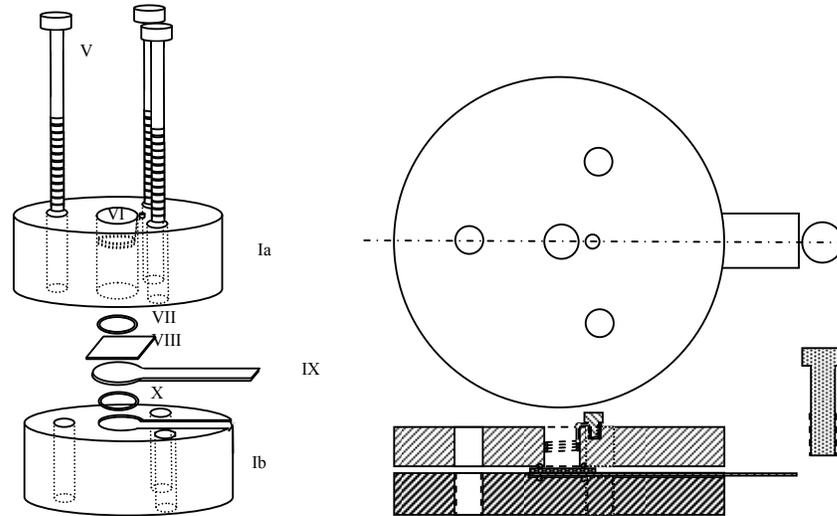


Figura P2.4: Esquema y corte de la celda utilizada para la producción de las muestras de Silicio poroso Ia: sección superior Ib: sección inferior. V: Tornillos, VI: Cátodo de Pt VII: Arosello de viton VIII: Oblea de Si IX: Contacto ánodo X: Arosello de goma.

CAPÍTULO 4:

Emisión electrónica desde el silicio poroso nanoestructurado.

4.1 Introducción

En este capítulo se presentan resultados sobre los efectos del bombardeo iónico y de la oxidación de la superficie en la emisión de electrones secundarios inducida por el bombardeo con electrones, de películas de silicio nanoestructurado (SiPN) El estudio se extiende además al silicio mesoporoso (con estructuras del orden de 10-30 nm) y macroporoso (con poros de aproximadamente un micrómetro y paredes del mismo orden.)

4.2 Detalles experimentales

Las muestras de SiPN fueron preparadas por anodizado de sustratos de silicio monocristalino con orientación (100) tanto tipo-p con resistividad de 7-17 Ω cm como tipo-n (1-10 Ω cm) utilizando una mezcla 1:2 de ácido fluorhídrico (50%) y alcohol etílico. La densidad de corriente utilizada fue de 20mA/cm². Las muestras tipo-p fueron preparadas a oscuras y las tipo-n bajo iluminación, con una intensidad de aproximadamente de 140 mW/cm² provista por una lámpara dicróica. Para la preparación de silicio mesoporoso se usaron obleas tipo-p (1-4 m Ω cm) con el mismo electrolito y densidad de corriente que en el caso anterior. La muestra de silicio macroporoso se obtuvo a partir de silicio tipo-p (7-17 Ω cm) con un electrolito compuesto por una solución 1:9 de HF (50%) y Dimethylformamida. La densidad de corriente utilizada fue en este caso 3mA/cm². En todos los casos las muestras fueron enjuagadas con alcohol etílico después de su preparación y secadas bajo flujo de N₂. Los espesores se estimaron entre 1 μ m y 30 μ m. Las muestras nanoestructuradas más gruesas presentaron quebraduras aunque de aspecto uniforme en la escala de las decenas de micrómetros.

Las porosidades de las muestras nanoestructuradas fueron medidas por un método gravimétrico, resultando de 0,94. El mismo método permite evaluar los espesores y se basa en la determinación de la masa antes y después de la anodización (m_1 y m_2 respectivamente) y luego de una rápida disolución de la capa porosa con una solución al 3% de KOH (midiendo m_3), de modo que la porosidad (fracción vacía en el silicio poroso) se obtiene de hacer:
$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}$$

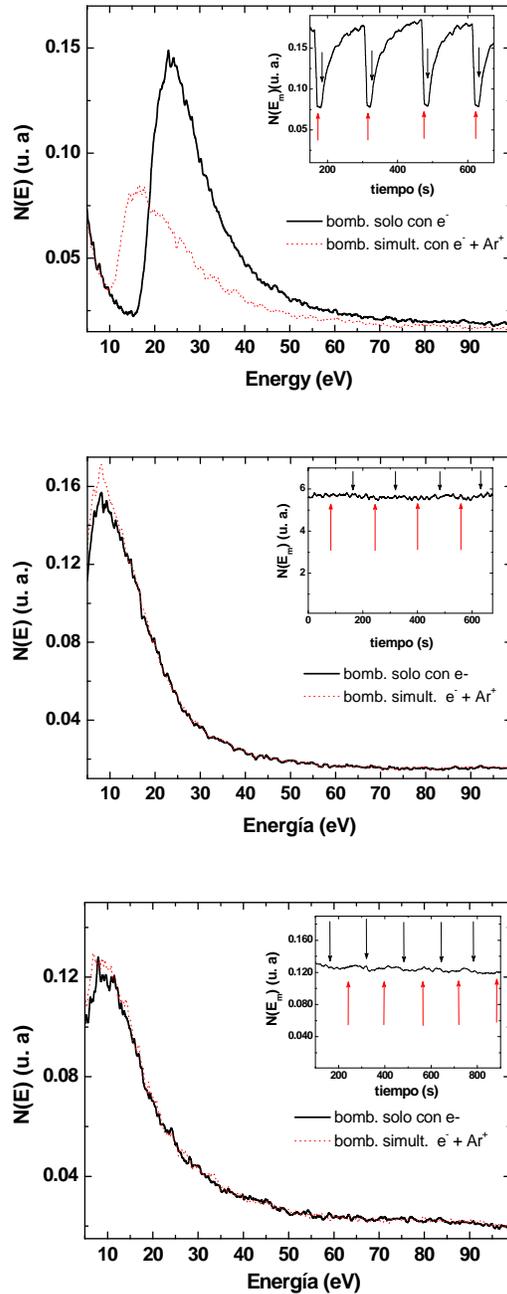


Figura 4.1: Espectros de emisión de electrones secundarios de una muestra gruesa de silicio poroso nanoestructurado (a), silicio mesoporoso (b) y otra de silicio macroporoso (c). Las líneas llenas corresponden a la SEE producida por el bombardeo electrónico, y las punteadas para el caso de bombardeo simultáneo con iones y electrones. En los insertos se observa la evolución temporal del efecto. Las flechas hacia arriba (abajo) indican encendido (apagado) del cañón iónico

Por otro lado, conociendo la densidad del silicio ρ y el área anodizada (S) el espesor (d) de la película resulta:

$$d = \frac{m_1 - m_3}{\rho S}$$

Las porosidades de las muestras mesoporosas en cambio fueron estimadas a partir del ajuste de los espectros de reflectancia de películas delgadas utilizando la aproximación de Looyenga-Landau [76] resultando valores de entre 0,5 y 0,9. El mismo ajuste permitió evaluar los espesores.

Los espesores de las muestras macroporosas se midieron por microscopía electrónica de barrido, así como los tamaños de poro que resultaron en este caso aproximadamente un micrómetro.

Los espectros de SEE se midieron en un espectrómetro de electrones Auger, Perkin Elmer modelo 590A. La presión base fue de $2,7 \times 10^{-8}$ Pa alcanzando $1,3 \times 10^{-7}$ Pa durante la operación del cañón de iones. Para evitar la pérdida de electrones por diferencias en la función trabajo del analizador y la muestra, ésta es polarizada con -6V.

Los espectros de SEE fueron adquiridos en el modo integrado en un rango de energías de entre 0 y 100 eV, utilizando un analizador de espejo cilíndrico. Se utilizó un haz de electrones de 400 eV y 90 nA, barrido sobre un área de $0,4 \times 0,3 \text{ mm}^2$.

Para determinar el efecto del bombardeo iónico, se relevaron espectros de SEE con la superficie de la muestra alternativamente irradiada sólo con el haz de electrones, o bajo la acción conjunta de éste y un haz de iones. Se utilizó un haz de Ar^+ a 4 keV con una corriente de 9 nA, sobre un área de 1 mm^2 . En estas condiciones, la emisión de electrones inducida por impacto iónico resultó despreciable.

A fin de evaluar el efecto de oxidación en los fenómenos estudiados, algunas muestras tipo p se dividieron en partes, que fueron sometidas a recocidos en aire a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes intervalos hasta un máximo de 480 minutos. La cantidad relativa de oxígeno se determinó a través de la relación entre la magnitud de la señal Auger producida por las transiciones LVV del SiO_2 y del Si. Adicionalmente se tomaron espectros de transmisión mediante un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) marca Perkin Elmer modelo Spectrum RX-FTIR en el rango de números de onda entre 450 y 1500 cm^{-1} .

4.3 Resultados y discusión

En la Figura 4.1 se observan los espectros de SEE medidos en dos condiciones distintas, por un lado con las muestras expuestas solamente al haz de electrones y por otro con bombardeo simultáneo

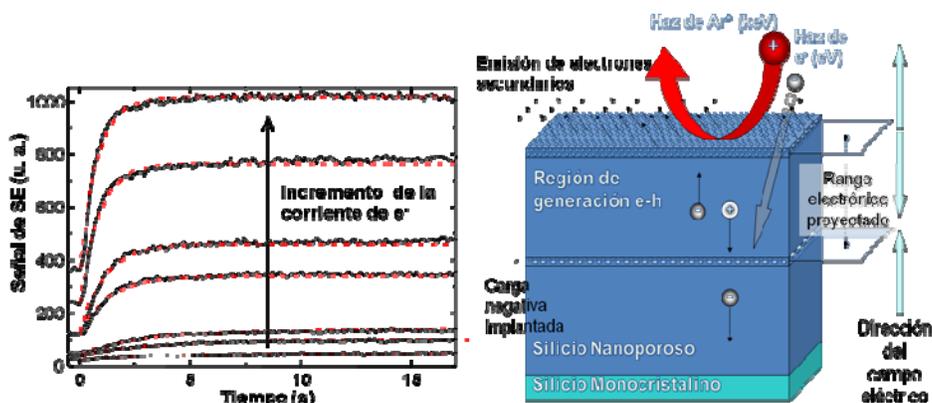


Figura 4.2: (a) Líneas llenas: evolución de la señal de SEE para distintas corrientes del haz primario de electrones después de apagar el canon de iones. Líneas punteadas: resultado del ajuste con la ecuación 1. La flecha indica el sentido de crecimiento de la corriente del haz de electrones. (b) representación esquemática del proceso de carga durante la exposición a los haces iónicos y electrónicos.

de iones y electrones. Las muestras ensayadas fueron Si poroso nanoestructurado (a), mesoporoso (b) y macroporoso (c) oxidadas a 100 °C durante 30 minutos.

Se observa que las muestras nanoestructuradas presentan un decrecimiento de la emisión de SEE y un desplazamiento hacia menores energías (debido a una carga global positiva) cuando se enciende el cañón de iones.

En los insertos de la Figura 4.1 se muestra la evolución temporal de la señal de SEE para una energía constante correspondiente a la máxima señal SEE obtenida por excitación con electrones en condición estacionaria.

Las flechas hacia arriba (abajo) muestran el instante en que el haz de iones está encendido (apagado). Puede observarse que el efecto de reducción de la SEE es reversible. A efectos de reducir el desplazamiento en energía, producido por un proceso de carga global para el caso de las muestras nanoestructuradas, se prepararon películas más delgadas (con espesores de aproximadamente 1 μm). En la Figura 4.2 (a) se grafican las evoluciones de los máximos de los espectros de SEE obtenidos con diferentes corrientes del haz primario para una de estas películas. Cuando el haz de iones se interrumpe, la señal de SEE evoluciona hasta alcanzar la condición previa de emisión secundaria inducida por electrones. Tanto el valor inicial como el final de la corriente de emisión dependen de la corriente del haz principal. Las curvas fueron ajustadas (línea de puntos en Figura 4.2 (a)) con la función:

$$I_s = I_o \left[1 - A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (1)$$

4.3.1 Modelo cualitativo.

En lo que sigue se presenta una explicación tentativa del fenómeno observado sobre la base de un modelo muy simplificado.

La cinética con que evoluciona la señal de SEE luego de la conmutación del haz de iones puede ser interpretada partiendo de un efecto capacitivo, en donde τ es una constante de tiempo. La profundidad de penetración de los electrones (rango) está principalmente determinada por su energía y la densidad del sólido. Cuanto más pequeña es la densidad del PS, mayor resulta el rango electrónico. Suponiendo una dependencia lineal podemos estimar dicho rango en 200 nm para electrones de 0,5 keV de energía cinética. Dado que la escala de tamaños de la nanoestructura es del orden de los nanómetros la aproximación de medio continuo es válida. En esta aproximación la carga electrónica se deposita preferentemente en una lámina que se encuentra a una profundidad

comparable al rango de los electrones. Simultáneamente se produce una región de carga espacial positiva que resulta del defecto de carga negativa por emisión de electrones secundarios, en una lámina de pequeño espesor (del orden de la profundidad de escape), debido a la emisión de electrones secundarios.

Cabe destacar que este esquema conceptual presenta un panorama extremadamente simplificado debido principalmente a que los electrones pierden energía en el sólido en una forma más gradual, cargando el material en una región mucho más amplia que una lámina. Este modelo contiene por lo tanto una simplificación muy fuerte.

La carga de los iones Ar^+ a 4 keV se transfiere al material principalmente por un proceso de neutralización Auger, que ocurre antes que el ion impacte en la superficie, por lo que queda distribuida en una capa delgada muy superficial (del orden de los nanómetros).

Si solo el haz de electrones está operando se crea un dipolo interno debido al vaciamiento superficial de electrones y a la carga negativa acumulada a una profundidad definida por los electrones incidentes. Es por esto por lo que se crea una capa superficial de carga positiva y otra profunda de carga negativa tal como se muestra en el esquema de la Figura 4.2 (b). Este proceso ocurre para todos los dieléctricos expuestos a haces electrónicos energéticos [77]. Por otra parte, la totalidad de la energía del haz primario de electrones se deposita en la región limitada por ambas capas creando pares electrón-hueco luego de un proceso de cascada, lo que aumenta la conductividad eléctrica. El estado estacionario en la distribución de cargas resulta del balance entre generación de pares y recombinación de portadores luego del transporte de los mismos impulsado por el campo eléctrico del dipolo. Eventualmente algunas cargas quedan atrapadas. Un mecanismo adicional de relajación de carga ocurre entre la zona de carga negativa implantada y el sustrato de silicio monocristalino. Esta relajación tiene lugar de manera más lenta debido a la mayor resistividad del PS en esta región, en la que no se generan pares, y que posee un gap de confinamiento mayor que el del silicio de volumen. El momento dipolar resulta entonces de un balance dinámico entre los procesos de carga y relajación, en una distribución de cargas que semeja un capacitor cargado (Figura 4.2 b).

Cuando el haz de iones impacta sobre la muestra, habiendo sido encendido previamente el haz de electrones, la región de carga superficial positiva aumenta intensificando el valor del momento dipolar. Debe notarse que el bombardeo iónico no genera pares electrón hueco en la región intermedia del dipolo, y que su carga se deposita en una capa muy superficial. Dado que el

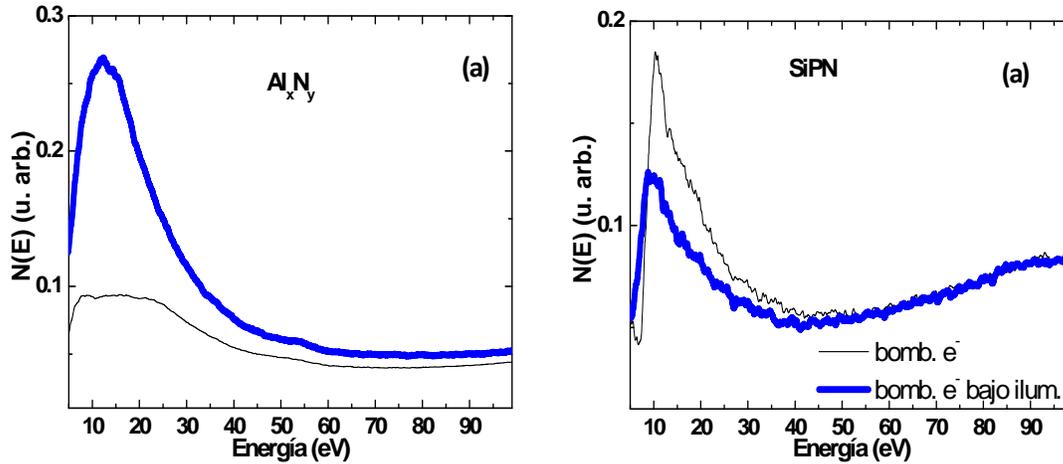


Figura 4.3: (a) Efecto de la iluminación sobre la SEE inducida por bombardeo electrónico en un semiconductor típico tal como nitruro de aluminio no estequiométrico (b) Efecto correspondiente en una muestra de SiPN.

campo eléctrico cerca de la capa superficial se opone a la emisión electrónica, la señal de SEE decae, como se observa en Figura 4.2 (a).

Considerando la distribución de cargas superficiales como un capacitor cargado, cuando se apaga el cañón de iones, la carga implantada decae exponencialmente con el tiempo [76]. De este modo la SEE aumenta siguiendo una ley que contiene una exponencial hasta recuperar el valor correspondiente a la condición de solo irradiación electrónica. Esto se observa Figura 4.2 (a) donde las curvas fueron ajustadas mediante la expresión de Ec. (1).

La constante de tiempo τ propia de la relajación decrece, como se infiere de la Figura 4.2 (a), cuando aumenta la corriente del haz primario de electrones. En efecto, la resistividad del material entre las capas de distinta carga depende de la corriente del haz de electrones a causa de la generación de pares electrón-hueco, de modo que el modelo predice cualitativamente el decrecimiento observado de τ cuando aumenta la intensidad del haz de electrones.

Al igual que en el frenamiento electrónico en sistemas nanoestructurados, el transporte de portadores de carga en el SiPN es complejo y constituye un tema aun en estudio. Entre otros factores cabe destacar que la movilidad está limitada por confinamiento, puede haber efectos de percolación en el transporte, y además, siendo las estructuras pequeñas (del orden del camino libre medio de los electrones en el sólido) existe transporte balístico de los electrones [82]. En cualquier caso es razonable suponer que la generación de pares electrón-hueco produce un aumento de conductividad.

4.3.2 Efecto de la estructura

Debido a la naturaleza fractal de la nanoestructura del SiPN, las características de la superficie permanecen esencialmente iguales luego del bombardeo iónico. Es por esto por lo que para tiempos de bombardeo suficientemente breves como para no remover toda la película, no se producen cambios permanentes en la SEE por efecto de decapado iónico.

Las muestras meso y macroporosas poseen mayores conductividades eléctricas que las de SiPN, lo que posibilita un reacomodamiento de cargas más rápido con la consecuente neutralización del efecto de los iones. Por tanto, el dipolo inducido desaparece. De acuerdo con esto el modelo predice que la reducción de la SEE inducida por iones debe ser observable para el SiPN pero no para muestras meso y macroporosas como de hecho se observa en estos experimentos (ver Figura 4.1 (a) y (b)).

4.3.3 Comportamiento balístico de los electrones

Es conocido que para semiconductores de amplio gap, y materiales aislantes, la señal de electrones secundarios se incrementa cuando estos son sometidos a iluminación [78]. En la Figura 4.3 (a) se muestra este comportamiento para una muestra de nitruro de aluminio expuesta a luz blanca con una intensidad de 0.5 mW/cm^2 . Este efecto se explica en términos de un incremento en la conductividad del material y un reacomodamiento de cargas [79]. La luz genera una cantidad adicional de pares electrón hueco. Cuando se establece un nuevo estado estacionario bajo iluminación, las regiones de carga inducidas por bombardeo electrónico se vuelven más estrechas. La carga positiva disminuye y de esa manera se incrementa la SEE como se observa en la Figura 4.3(a). Estos dos efectos ajustan con el modelo de dipolos superficiales inducidos por bombardeo electrónico dado que el incremento en la conductividad debido a la creación de pares electrón hueco debe disminuir el momento dipolar. En la Figura 4.3 (b) se muestra el efecto de la iluminación en la señal de SEE para el SiPN. En este caso se observa una reducción de la señal de SEE, en contraste con el comportamiento que exhibe el nitruro de aluminio en las mismas condiciones experimentales. El SiPN está compuesto por nanoestructuras cuyos tamaños (entre los 2 nm y los 3 nm) [80], resultan menores que el camino libre medio para portadores de carga, o comparable al mismo. Debido a esto la probabilidad de dispersión es baja por lo que el transporte electrónico resulta balístico [82] en regiones con tamaños característicos del orden de la región de carga espacial superficial. Cuando el SiPN se expone a la luz, la extracción balística de electrones disminuye debido a que incremento de conductividad produce relajación de la carga positiva. Por

esta causa la señal de SEE disminuye en lugar de aumentar. Esta reducción ya ha sido reportada experimentalmente [81,82].

4.3.4 Simulación

Con el objeto de poner a prueba el modelo de dipolos superficiales se realizó una simulación numérica teniendo en cuenta los efectos previamente discutidos. En esta simulación se describió la dependencia energética de la generación de electrones secundarios inducida por electrones a partir de espectros de SEE experimentales provenientes de silicio macroporoso. Para este material no se observan experimentalmente ni se esperan, de acuerdo con el modelo, procesos de carga ni transporte balístico. Se simuló sobre la base de dicho espectro la perturbación producida en la señal de electrones secundarios por acción de un dipolo eléctrico. Una distribución con forma de pico que ajusta razonablemente bien estos espectros es:

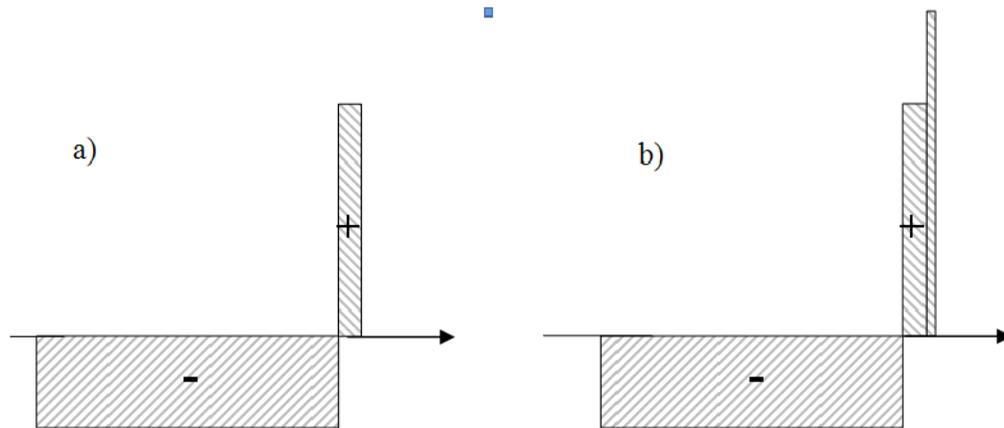


Figura 4.4: Esquema de la densidad de carga en la muestra de SiPN bajo bombardeo electrónico (a), y bajo bombardeo iónico y electrónico (b); la carga de los iones permanece en una delgada capa superficial. El carácter balístico del transporte se torna relevante en la capa superficial.

$$N(E) = K * \frac{E}{(E - \Delta)^\alpha} \quad (2)$$

con $4 \leq \alpha \leq 9$

Fitting et al. [59] describieron el proceso de carga de un material aislante resolviendo la ecuación de transporte electrónico que surge de la dinámica del sistema, esto involucra; la generación y recombinación de pares electrón-hueco, atrapamiento y emisión de portadores, densidad de carga negativa dinámica y generación de carga positiva por emisión de electrones secundarios. En esa dirección y usando la Ecuación 2 para describir la generación de electrones

secundarios resuelta en energía se introdujo una aproximación simple teniendo en cuenta la formación del dipolo dinámicamente sostenido antes mencionado. Se considera que se establecen regiones cuyas densidades de carga no dependen de la profundidad, esto se esquematiza en la Figura 4.4. Mientras que para una condición de solo bombardeo electrónico la distribución de carga es la esquematizada en la Figura 4.4 (a), la Figura 4.4 (b) muestra la situación bajo bombardeo iónico, en la que se supone una cantidad adicional de carga positiva depositada en una región muy superficial.

En la simulación de los espectros de SEE se calcula la energía de los electrones secundarios considerando transporte balístico en la región desde la que son emitidos los electrones secundarios detectados, vale decir de la capa de carga positiva de la figura 4.4.

Los resultados de la simulación numérica pueden verse en la Figura 4.5, cada una de los espectros simulados corresponde a un valor de la densidad de carga positiva superficial desde 0 en la primera curva (representando la situación en la Figura 4.4 (a) e incrementándose en el sentido indicado por la flecha. Como puede observarse, de acuerdo a la simulación, existe ensanchamiento, corrimiento a bajas energías y reducción de la señal de SEE como se observa en los espectros medidos para SiPN mostrados en la Figura 4.1 (a).

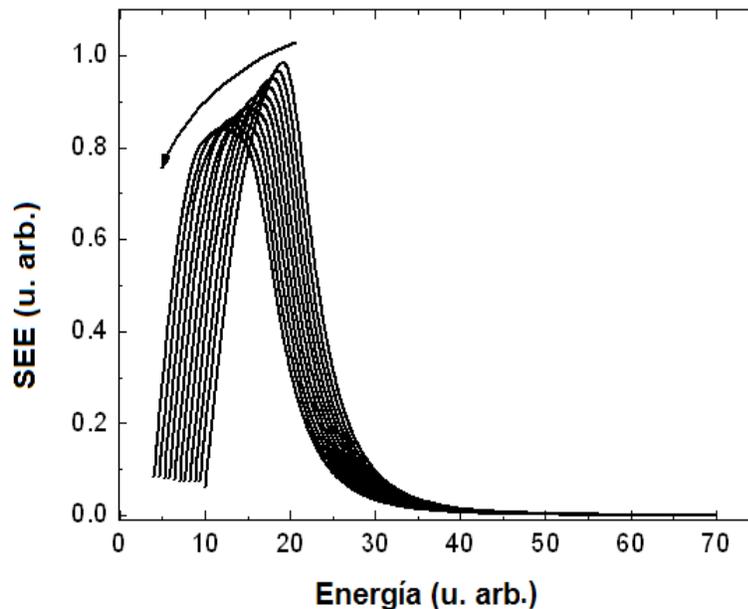


Figura 4.5: Espectros simulados de SEE, considerando la distribución de cargas de la Figura 4.3 y comportamiento balístico. Los distintos espectros corresponden a condiciones de carga positiva creciente producto del bombardeo iónico

4.3.5 Efecto de la oxidación

La oxidación produce cambios en el tamaño efectivo de la nanoestructura del SiPN [5], En efecto, la oxidación capa a capa con nucleación de los nanohilos que conforman la estructura induce la reducción de la sección transversal efectiva en los mismos.

La oxidación del SiPN afecta su conductancia de dos maneras, por una parte la conductancia macroscópica del material disminuye debido a la formación de una fase de óxido aislante a expensas del silicio. Por otra parte, el gap de confinamiento aumenta durante la oxidación como consecuencia de la reducción mencionada del tamaño efectivo de la nanoestructura. Este cambio induce también una disminución de la conductividad ya que se reduce la densidad de portadores térmicamente generados. La disminución del volumen efectivo de silicio también puede significar una reducción en el número efectivo de pares electrón-hueco generado durante el bombardeo electrónico.

Se ensayaron muestras de Si monocristalino cubiertas por una película de óxido nativo. Este óxido que crece por exposición a la atmósfera a temperatura ambiente tiene un espesor no mayor de dos nanómetros. Estas muestras revelan un pequeño efecto de reducción de la SEE y luego la supresión total de dicho efecto al eliminarse rápidamente la película de óxido por dekapado iónico. Este comportamiento es coherente con el modelo propuesto para el fenómeno ya que la conductancia de una capa superficial delgada de óxido es suficientemente baja como para permitir la aparición de dipolos sostenidos por bombardeo iónico. Una película de óxido de espesor mayor produce efectos de carga demasiado importantes como para que se alcance una situación estacionaria estable

Los efectos de oxidación, se estudiaron más detalladamente mediante análisis del espectro de SEE inducida por electrones con y sin iones en muestras de SiPN tipo-p oxidado mediante recocidos isotérmicos a 200°C en aire. Dado que la reactividad del silicio tipo-p es menor que la del tipo-n, se utilizaron sustratos tipo-p para ganar mayor control sobre el grado de oxidación. De hecho, se sabe que las muestras tipo n no intencionalmente oxidadas incorporan una cantidad indeterminada – pero no despreciable- de óxido en el corto tiempo entre preparación y carga en el espectrómetro debido a la rápida oxidación a temperatura ambiente.

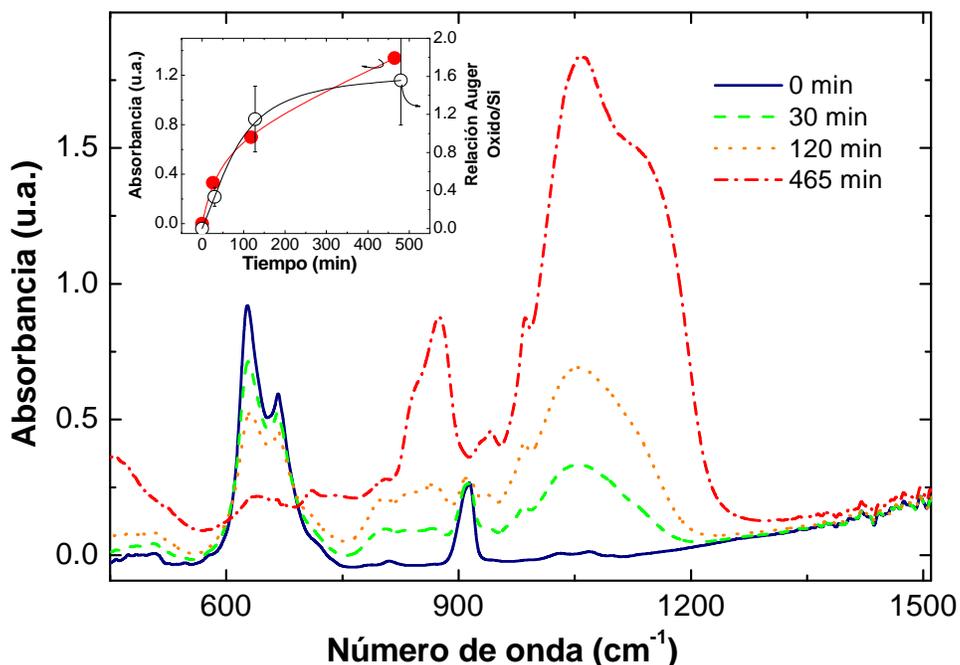


Figura 4.6: Evolución de los espectros FT-IR de una muestra de silicio nanoporoso tipo-p recocido a 200°C. Inserto: líneas y círculos llenos: Absorbancia IR del O en la muestra; línea de puntos y círculos llenos: relación de señales Auger oxido de silicio/silicio

Para los experimentos de oxidación se fragmentó una de las muestras, realizando recocidos isotérmicos de distinta duración sobre cada uno de los fragmentos. Uno de los mismos fue introducido sin recocer en el espectrómetro, mientras que para los otros se escogieron tiempos de oxidación de hasta 480 minutos.

La evolución de la composición química del SiPN por efecto de los recocidos en aire fue seguida en una muestra similar mediante espectroscopía FT-IR en la región de 450 a 1500 cm^{-1} . Algunos de los espectros se muestran en la Figura 4.6. Se distinguen correspondientes a modos vibracionales de enlaces Si-O y Si-H presentes en las nanoestructuras. Mientras que el hidrógeno procede mayoritariamente del medio acuoso (electrolito) en el que fueron preparadas las muestras, el oxígeno proviene principalmente de la interacción del material con el aire. Puede observarse un decrecimiento de bandas centradas en 625cm^{-1} y 667cm^{-1} , que corresponden a modos *wagging* de Si-H en mono y di-hidruro respectivamente, así como en la banda centrada en 910cm^{-1} correspondiente a modos *scissors* de SiH_2 . Estas bandas decrecen a expensas del

crecimiento de picos de 450 cm^{-1} y 1060 cm^{-1} correspondientes a modos *bending* y *stretching* de puentes siloxano Si-O-Si respectivamente. También crecen bandas alrededor de 870 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de enlaces no puenteantes Si-O. Se observa en los espectros (no mostrado en la figura) un decrecimiento de los modos *stretching* de enlaces Si-H en mono, di y trihidruros, en una banda resuelta en tres picos, centrada alrededor de 2200 cm^{-1} .

En un trabajo realizado por el Ing. Leandro Acquaroli se muestra que para tiempos largos aparece un hombro en la banda correspondiente al *stretching* de puentes siloxano, en aproximadamente 1130 cm^{-1} , que se encuentra asociado a la presencia de modos superficiales (modos de Fröhlich). La incorporación de oxígeno durante la oxidación desplaza hidrógeno originalmente ligado a la superficie de los poros. Se ha reportado que este desplazamiento ocurre preferencialmente en sitios en que el hidrógeno está ligado como dihidruro [83]. En el inserto de la Figura 4.6 se muestran en círculos llenos los valores que surgen de integrar las señales FT-IR asociadas al modo *stretching* de enlaces Si-O-Si, que es proporcional a la cantidad total de oxígeno ligado en la muestra. En el mismo inserto se graficó, en círculos abiertos, el cociente entre las alturas pico a pico de las señales AES del silicio oxidado (76 eV) y el silicio no reaccionado (92 eV). La

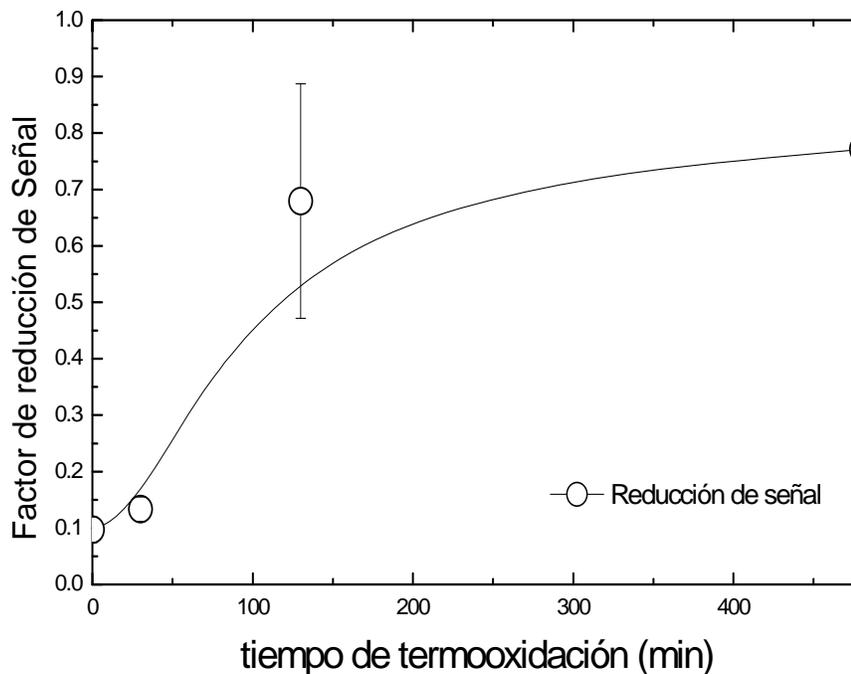


Figura 4.7: Dependencia del coeficiente de reducción de la señal de SEE por bombardeo iónico en función del tiempo de oxidación de las muestras nanoestructuradas.

espectrometría FTIR analiza el total del material mientras que la espectrometría Auger solo lo hace para una capa superficial con un espesor del orden de la profundidad de escape de los electrones Auger. Como se ve en el inserto de Figura 4.6 la cinética de incorporación de oxígeno sigue una evolución similar en ambos casos. Por tanto, puede inferirse que el oxígeno se incorpora uniformemente en toda la capa porosa. Este resultado es más claramente observado mediante la comparación entre las señales AES y FTIR para distintos grados de oxidación.

En Figura 4.7 se observa que al aumentar el grado de oxidación se produce un incremento en el coeficiente de reducción de SEE (definido como el cociente entre la señal producida por el bombardeo iónico y el valor correspondiente al bombardeo con electrones solamente). De acuerdo con lo mencionado anteriormente, este resultado es consistente con el modelo propuesto.

4.3.6 Aplicación

El estudio experimental de la SEE de aislantes o semiaislantes bajo bombardeo de partículas es complicado debido a la naturaleza inestable de los efectos de carga. Sin embargo, para sistemas como el SiPN, donde los efectos de carga pueden producir fenómenos estables y reproducibles, el estudio de la física involucrada en la SEE es no solamente interesante desde el punto de vista científico sino que también puede conducir a aplicaciones tecnológicas. Los cambios reversibles en la SEE pueden ser observados en un simple microscopio electrónico de escaneo (SEM), usualmente presente en la mayoría de los equipos de espectroscopia electrónica como espectrómetros AES, XPS y sistemas de FIB.

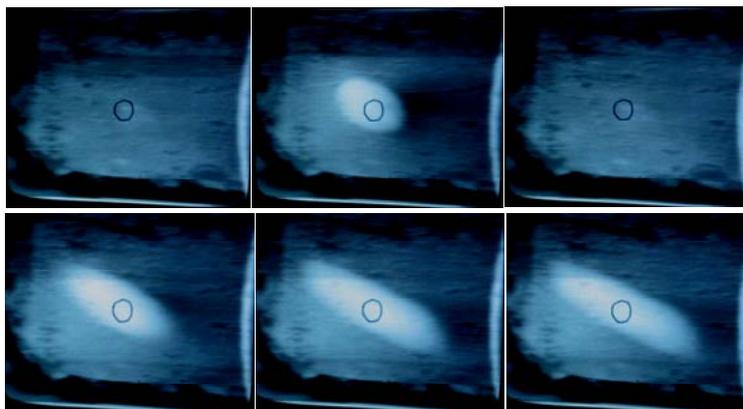


Figura 4.8: Imágenes SEM electrónicamente invertidas: en la fila superior de izquierda a derecha: antes durante y luego del bombardeo con iones. Fila inferior: el haz iónico es barrido

Las fotografías de la Figura 4.8 muestran imágenes SEM producidas cuando el haz de iones es encendido y apagado. Las imágenes de corriente secundaria fueron invertidas electrónicamente de modo que los puntos con menor emisión secundaria se ven más brillantes. Las fotografías fueron tomadas antes, durante y después del bombardeo con iones (fila superior) y barriendo el haz de iones sobre una región del material (fila inferior)

Como se puede observar el efecto puede ser usado como monitor, para centrar, enfocar o definir dimensiones del haz de iones. Estos procedimientos son normalmente realizados ya sea por medio del uso de una copa de Faraday o bien observando los cambios en la emisión electrónica inducidas por el cañón de iones, los cuales son generalmente irreversibles [84] y la muestra centradora debe reemplazarse frecuentemente. De esta manera, el uso del SiPN como monitor de la posición del haz de iones puede resultar una buena opción. De hecho, como resultado de la presente investigación se encuentra en trámite una patente de invención (“Procedimiento para el monitoreo y centrado de uno o más haces de partículas energéticas”, Koropeccki; Ferrón; Ruano Sandoval 12/02/2009 acta P 090100486 En trámite CONICET; UNL ARGENTINA (2009).

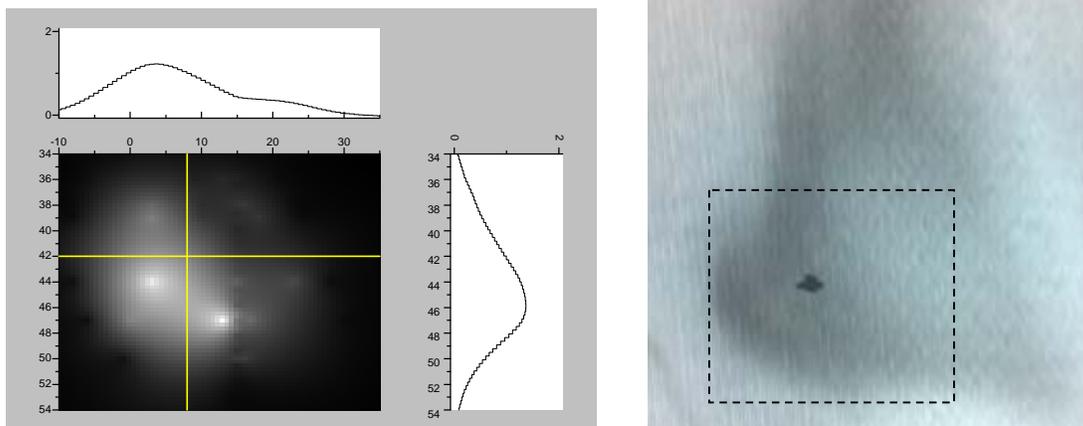


Figura 4.9: izquierda mapa de corrientes del haz del haz de iones Li obtenidas a partir de una grilla de 45 puntos. Se observan (arriba y a la derecha de la imagen del mapa) los perfiles de corriente en dos cortes perpendiculares según las direcciones indicadas. Derecha: imagen de SEM en corriente absorbida de la muestra bombardeada con el mismo haz de iones.

Otro ejemplo de monitoreo puede verse en la Figura 4.9, en ella se muestra la representación de un relevamiento de corrientes mediante una copa de Faraday realizado en una grilla de 45 posiciones distintas para obtener una idea del aspecto de la distribución de densidades de corriente del haz de iones. Para puntos intermedios se realizó una interpolación. También se observa una imagen de corriente absorbida obtenida bombardeando simultáneamente sobre

silicio poroso nanoestructurado. En el recuadro negro se observa el área correspondiente al relevamiento de densidades de corriente. Como puede observarse si bien este relevamiento permite obtener información cuantitativa acerca de la distribución de densidades de corriente de iones en el haz (tal como lo muestran los perfiles de corriente), la imagen SEM obtenida en el silicio nanoestructurado (a la derecha de dicha figura) muestra también las diferencias de corriente incluso en un área mayor y en tiempo real lo que permite variar rápidamente la forma del haz y/o su condición de enfoque.

4.3.7 Conclusiones

En muestras de SiPN existe una reducción reversible de la emisión de electrones secundarios (producida por electrones), cuando se expone la muestra al impacto iónico. Esta reducción puede ser entendida como el resultado de la modificación de los dipolos estacionarios resultantes del balance entre generación y recombinación de portadores por parte del bombardeo de partículas cargadas. La diferencia entre los rangos de iones y electrones tiene un rol importante en la cinética de variación de la SEE.

El efecto de reducción de emisión depende del estado de oxidación de la superficie y es reversible merced al carácter fractal de la nanoestructura.

Una simulación que tiene en cuenta la formación de un dipolo superficial y el transporte balístico de electrones en la superficie reproduce cualitativamente la reducción reportada de la SEE reportada en este capítulo. Permanece como una tarea pendiente la elaboración de un código computacional que simule de manera más realista la distribución de cargas en el material.

CAPÍTULO 5:

**Efecto del bombardeo electrónico sobre
Si poroso nanoestructurado.**

5.1 Introducción

Como ya se ha mencionado, cuando se produce silicio poroso nanoestructurado (SiPN) por anodizado la superficie de las nanoestructuras resulta rica en hidrógeno debido a la saturación de enlaces colgantes generados en el proceso por átomos de hidrógeno provenientes de la solución electrolítica. En la Figura 5.1 se muestran los espectros de FTIR de una muestra de SiPN y otra de silicio amorfo hidrogenado, se muestran en ellos las bandas correspondientes a los modos vibracionales de enlaces Si-H. En la región comprendida entre los números de onda 2050

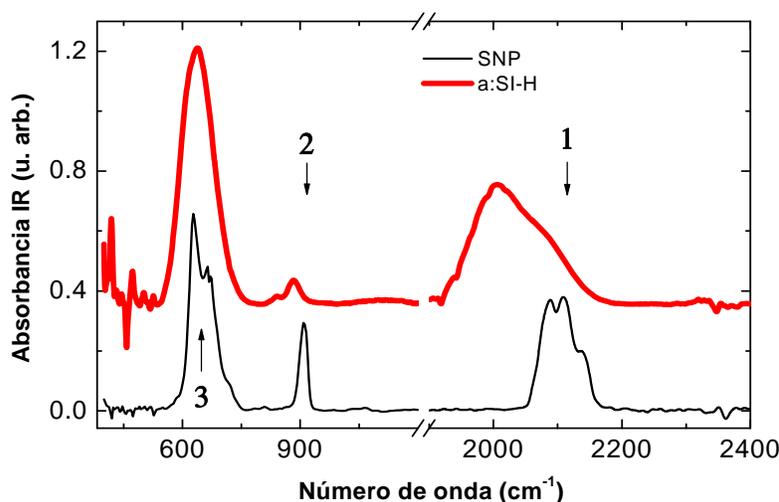


Figura 5.1: Espectro de absorción infrarroja de una muestra de SiPN [5] y otra de a-Si:H

y 2150 (indicada por 1) se observa en el espectro de SiPN una banda correspondiente a los modos “*stretching*” de enlaces Si-H en tri, di y mono hidruro (en orden de número de onda decreciente). La banda indicada por un 2 corresponde a modos “*scissors*” de los enlaces Si-H en dihidruros y las correspondientes a 3 pueden asignarse al modo “*wagging*” de enlaces Si-H en mono y di hidruro. El espectro FTIR del SiPN es muy similar al correspondiente al silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H). Una diferencia sin embargo es que las bandas correspondientes al modo “*stretching*” están corridas hacia los mayores números de onda en comparación con las del a-Si:H. Esto puede atribuirse al hecho que todo el H está ligado en la superficie de los poros, lo que produce un cambio en la distribución electrónica que “endurece” los modos vibracionales de “*stretching*” (85). Como ejemplo de este corrimiento se sabe que producen el a-Si:H, el modo correspondiente a monohidruro ocurre alrededor de 2004 cm^{-1} , y aparece un hombro en 2100 cm^{-1} en la banda aun cuando no aparece (o es despreciable) la banda correspondiente a modos

“scissors”. Este hombro no puede por tanto provenir de modos dihidruro (que contribuyen al “stretching” en 2100 cm^{-1}) sino que corresponden a enlaces Si-H en la superficie interna de cavidades naturalmente existentes en el a-Si:H. El hecho de que en el caso del SNP no existe un pico en 2004 cm^{-1} sino que los picos mono, di y trihidruro aparecen corridos fortalece la idea de que todo el hidrógeno se encuentra en estructuras abiertas y no embebido en una matriz como la mayor parte del hidrógeno en el caso del a-Si:H.

Por otra parte, estudios de microscopia electrónica de transmisión y de difracción de electrones lentos han revelado que el SiPN está constituido por una red de nanohilos de silicio en los cuales los átomos de silicio conservan la posición que tenían en el monocristal usado para prepararlo [86].

Se puede imaginar entonces al hidrógeno ligado al silicio en la superficie de los nanohilos. De hecho, se ha reportado en la literatura [87,88] que la superficie de los nanohilos presenta características análogas a las de silicio amorfo hidrogenado. En la figura 5.2 se muestra el esquema de la constitución de los nanohilos, mientras la superficie más externa de las nanoestructuras se asemejan estructuralmente al a-Si:H, el interior de las mismas está constituido por silicio cristalino.

Una característica común entre el a-Si:H y el material que recubre los nanohilos, es la presencia de enlaces colgantes no saturados, que en general están ocupados por electrones de valencia desapareados. En el caso de SiPN dichos enlaces son producidos durante la ruptura de los enlaces Si-Si que tiene lugar durante el anodizado. Si bien los iones hidrógeno presentes en el electrolito pasivan la mayor parte de los enlaces colgantes producidos, existe no obstante, como se mostrará más adelante, una cantidad remanente en el SiPN recién preparado.

Se sabe que el calentamiento de muestras de silicio poroso no oxidadas a temperaturas mayores

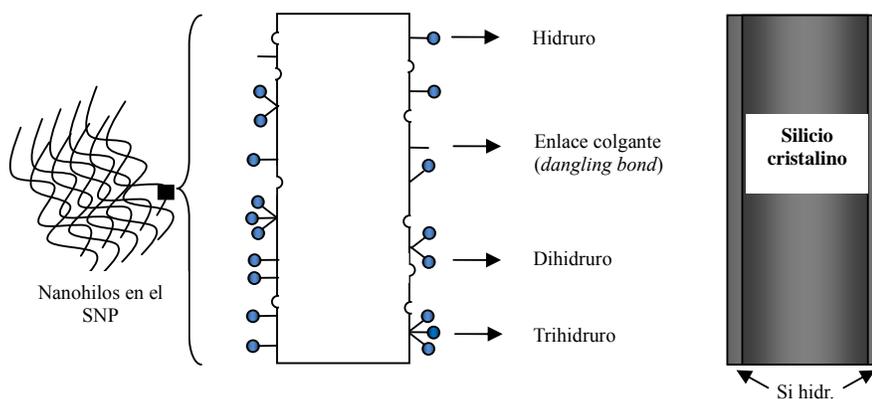


Figura 5.2: Esquema de la constitución del silicio poroso nanoestructurado

que 300°C produce la liberación de hidrógeno contenido en el material. Si se grafica la presión parcial de hidrógeno desorbido en función de la temperatura (a una velocidad de calentamiento constante) se observan dos temperaturas en las que la efusión alcanza un máximo. El pico de efusión a menor temperatura se encuentra asociado a la liberación de hidrógeno desde sitios dihidruro y el de mayor temperatura corresponde a la desorción de hidrógeno en monohidruros [83]. En la Figura 5.3 se observa el espectro de efusión típico de una muestra de SiPN preparada en las mismas condiciones que las utilizadas en los experimentos realizados en esta tesis. Es de destacar que la velocidad de calentamiento influye de manera notable en la temperatura de los picos de efusión.

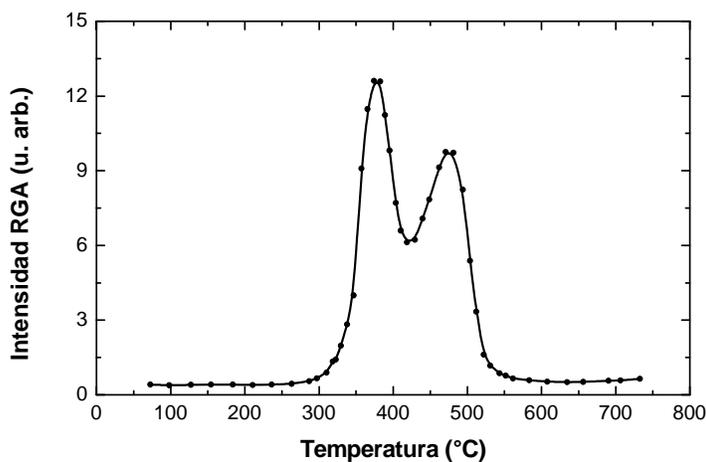


Figura 5.3: Espectro de efusión de hidrógeno de una muestra recién preparada de silicio poroso. La velocidad de calentamiento fue de 7 °C /min. [83].

En este trabajo se expusieron muestras recién preparadas de SiPN al bombardeo de un haz de electrones. Se halló evidencia directa de la exodifusión de hidrógeno inducida por el bombardeo electrónico desde este material y una fuerte catodoluminiscencia que decae rápidamente. Se muestra que la tasa de desorción depende del tiempo de bombardeo según una ley potencial, con un exponente aproximadamente igual a $-2/3$, independientemente de la energía y de la corriente del haz de electrones. Se demuestra que este comportamiento no puede deberse a un origen térmico de la efusión ni interpretarse como debida a un intercambio directo de energía entre los electrones del haz y los enlaces Si-H. Para explicar la cinética de desorción se propone un proceso mediado por eventos de recombinación bimolecular de portadores generados por el haz electrónico. Durante estos eventos de recombinación resultan fluctuaciones rápidas de alta

energía (SLEF) que son responsables tanto de la exodifusión del hidrógeno como de la generación de enlaces colgantes. Se muestra además que, debido a que la recombinación de pares e-h generados por el haz de electrones es mayoritariamente monomolecular, e involucra estados de defecto asociados con enlaces colgantes, la cinética resultante es autolimitante. El fenómeno es similar al que ocurre en los procesos fotoinducidos que configuran el denominado “efecto Staebler-Wronski”, que ocurre en el a-Si:H (89).

5.2 Detalles Experimentales

El experimento de efusión fue realizado en la cámara de ultra alto vacío de un espectrómetro multitécnica comercial Specs que cuenta con un cañón de electrones capaz de producir haces de hasta 5 keV de energía cinética.

Para este experimento las energías del haz de electrones se variaron en el rango 0,25-4 keV. El cañón cuenta con la posibilidad de barrer un haz puntual sobre una región que para el caso del experimento fue de 1 mm² de área, excepto durante el estudio del comportamiento de la efusión en función del área de barrido.

La medición de la corriente total se realizó con la muestra polarizada positivamente (+21V) para capturar los electrones secundarios emitidos. La medición de la corriente se realizó en lugares diferentes del correspondiente a la medición de efusión para evitar el daño de la muestra antes de la medición.

Durante el bombardeo se monitorearon las presiones parciales de hidrógeno atómico y molecular mediante un analizador de gases residuales (RGA) Standford Research Systems instalado dentro del espectrómetro.

Las muestras de SiPN fueron obtenidas mediante anodizado electroquímico en el reactor descrito en la introducción a la segunda parte de esta tesis. En todos los casos se partió de una oblea de Si tipo n de resistividad entre 1 y 10 Ωcm , utilizando como electrolito una solución de HF(50%) en alcohol etílico absoluto en una proporción 1:2. Para aumentar el número de huecos, necesarios para el proceso de formación de poros, se iluminó la muestra con una intensidad de 140 mW/cm² provista por una lámpara dicróica. La densidad de corriente de anodizado fue de 20 mA/cm² y se mantuvo durante 20 minutos. Luego de ser fabricada, la muestra fue mantenida a oscuras y llevada rápidamente a condiciones de vacío para minimizar su oxidación.

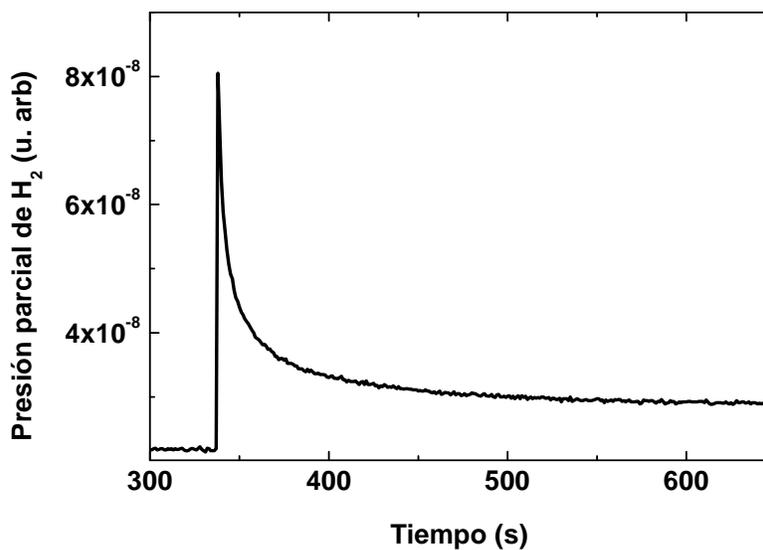


Figura 5.4: evolución de la presión parcial de hidrógeno con el tiempo al encender el cañón de electrones a 2 keV de energía y 2 μ A

Como se mencionó previamente el bombardeo electrónico de la muestra produce una fuerte catodoluminiscencia. Debido a que no se disponía de un sistema de medición de luz apropiado dentro de la cámara de experimentación del espectrómetro ni tampoco de un sistema óptico externo para registrar el efecto, se realizó un relevamiento fotográfico del fenómeno. También se adquirieron espectros de emisión electrónica fotoinducida por radiación ultravioleta (UPS) utilizando luz proveniente de la línea espectral I_{α} de desexcitación del He, con una energía de 21,22 eV que posee un ancho de línea de 3 meV. Previamente se comprobó que la dosis de radiación UV provista por esta lámpara no produjera cambios en la densidad de estados del material durante el tiempo de medición, de esta manera, el total de la variación de la DOS resulta del bombardeo electrónico.

5.3 Resultados y Discusión

En la figura 5.4 se muestra la evolución de la presión parcial de H₂ dentro de la cámara de experimentación, cuando se irradia una muestra de silicio poroso nanoestructurado con un haz de electrones de 2 keV y 2 μ A de energía y corriente respectivamente.

Como se observa, inmediatamente después de que el haz de electrones se enciende, la presión parcial de H_2 se incrementa abruptamente, alcanzando un valor máximo a partir del cual decrece y parece alcanzar un estado estacionario caracterizado por una presión mayor que la medida durante la situación previa al bombardeo. Esto muestra que parte del hidrógeno contenido en la muestra es efundido como resultado del bombardeo electrónico. El valor de la presión en este estado estacionario depende de la corriente y la energía del haz de electrones. Para comprobar si el estado estacionario que se alcanza es producido por el cañón de electrones, lo que explicaría la dependencia del valor de estado estacionario de la presión parcial de hidrógeno con la corriente y energía de los electrones, el mismo experimento se repitió sobre la superficie de una muestra de cobre limpio, previamente recocido a $600^\circ C$ durante 5 min. En estas condiciones el contenido de hidrógeno del área de cobre bombardeada resulta despreciable. Se observó en este caso un incremento inicial de la presión luego del cual la presión permanece constante mientras el cañón se encuentra operando. Un incremento en la corriente del haz produce tanto para la muestra de cobre como para el SiPN un nuevo incremento de la presión parcial de H_2 . Este nuevo incremento en la presión parcial es seguido por una disminución pero solo en el caso de la muestra de SiPN. Estos experimentos muestran que parte del hidrógeno proviene de la operación del propio cañón de electrones. Cuando se enciende la alta tensión del cañón de electrones, una cantidad de hidrógeno se libera de las placas de aceleración y de los elementos de enfoque del cañón de electrones, que no decae o lo hace muy lentamente. Por lo

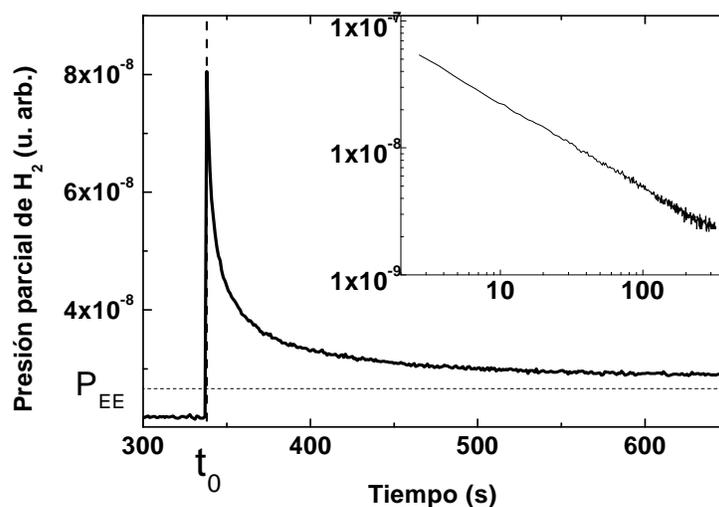


Figura 5.5: Evolución de la presión parcial a la que se le han superpuesto líneas horizontales y verticales que indican respectivamente los valores de presión producido por el desgas del cañón de electrones (P_{EE}) y del instante de encendido del cañón de electrones. El inserto muestra en escala logarítmica la evolución del aporte debido exclusivamente a efusión desde la muestra, resultante al sustraer P_{EE} y hacer $t_0=0$.

tanto, para determinar correctamente la cantidad de hidrógeno liberada durante los experimentos desde la muestra de SiPN se debe sustraer una presión de hidrógeno constante en el tiempo, que depende de la corriente y energía del haz.

En la Figura 5.5 se observa para a la evolución mostrada en la figura 5.4, una recta horizontal que representa el valor de presión de H_2 correspondiente al estado estacionario para las condiciones

de bombardeo (P_{EE}) (presión de desgase del cañón de electrones) y una recta vertical asociada el valor de tiempo en el cual fue encendido el cañón de electrones (t_0). En el inserto de esta figura se muestra en escala doble logarítmica la evolución de la presión parcial de hidrógeno sustrayendo de los valores medidos la presión de estado estacionario y el tiempo inicial.

En la Figura 5.6 se muestra la evolución de la presión parcial de hidrógeno en la cámara para diversas condiciones de corriente y energía del haz de electrones. Es notorio que la cinética en todos los casos presenta la misma funcionalidad potencial. Y en todos los casos el exponente es aproximadamente $-2/3$. Se ensayaron, además de las mostradas en Figura 5.6, energías de 0,5 keV y 0,25 keV para el haz de electrones obteniéndose en todos los casos idéntico comportamiento potencial de la presión parcial de hidrógeno.

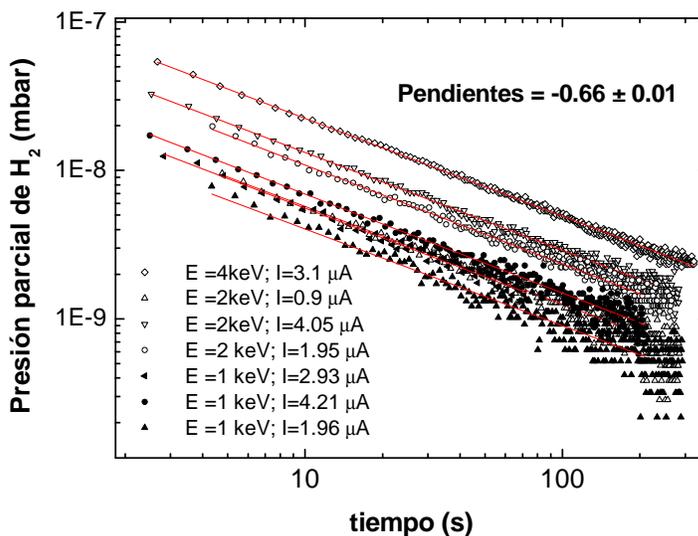


Figura 5.6: Evolución de la presión parcial durante irradiación electrónica a distintas condiciones de energía y corriente del haz. En líneas rojas se muestran los ajustes lineales en escala logarítmica.

La desorción molecular del hidrógeno es más favorable desde el punto de vista energético que la de los átomos individuales debido a que el proceso de formación de la molécula es exotérmico y ahorra 4,52 eV por cada molécula formada [90]. Así mientras la liberación de dos átomos de hidrogeno requiere el aporte de dos veces la energía del enlace Si-H

$$E_{des}(2H) = 2 \cdot E(\text{Si-H}) = 2 \cdot 3,64 \text{ eV} = 7,28 \text{ eV}$$

La desorción molecular requiere una energía menor:

$$E_{des}(H_2) = 2 \cdot E(\text{Si-H}) - E(\text{H-H}) = 2,76 \text{ eV}$$

Se ha reportado que la desorción de H₂ a partir de monohidruros en silicio poroso evoluciona con una cinética de segundo orden. Esta cinética contempla la recombinación de dos

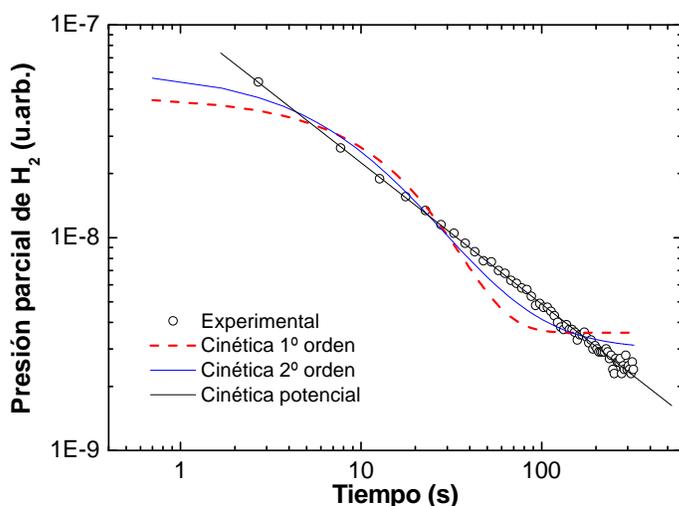


Figura 5.7: Comparación entre los ajustes de los datos experimentales de desorción (en círculos abiertos) con los ajustes que resultan de las ecuaciones 2 y 3 para el caso cinéticas de 1^o (línea discontinua roja) y 2^o orden (línea continua azul). El ajuste con línea negra corresponde a una cinética de dependencia potencial con potencia -2/3

átomos de hidrógeno constituyendo enlaces monohidruros de átomos de silicio adyacentes. Sin embargo, para este mismo material también se ha reportado igual cinética considerando la evolución de dihidruros a H₂ [90]. Por otra parte, se ha sugerido que en silicio monocristalino (111) la desorción de hidrógeno a partir de sitios dihidruro presenta una cinética de primer orden, que considera la formación de la molécula de hidrógeno a partir de un átomo de hidrógeno H-Si y otro H-Si-H [91].

Una cinética de desorción térmica de segundo orden evoluciona con el cubrimiento con la siguiente dependencia [90]:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -k\theta_0\theta^2 \quad (1)$$

Donde θ_0 es el cubrimiento inicial.

Si se tratara de una desorción térmica de primer orden, la evolución de la presión medida en función del tiempo debería ser ajustada por un decaimiento exponencial como

$$p = a \exp[-b(t - t_0)] + P_{EE} \quad (2)$$

Para el caso de una desorción de segundo orden debería ser

$$p = \frac{k}{[1 + k(t - t_0)]^2} + P_{EE} \quad (3)$$

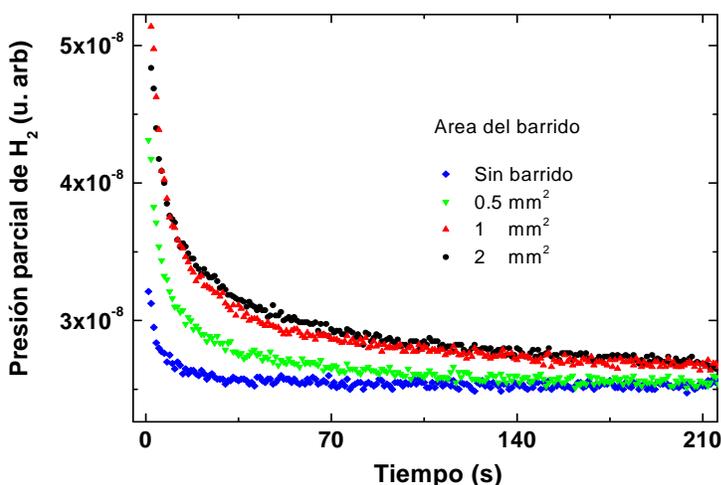


Figura 5.8: evolución de la presión parcial de hidrógeno para un haz 2 keV y 2 μ A. El área de barrido fue variada entre 0,02 y 2 mm^2 .

donde k es una constante que depende de la temperatura.

En la figura 5.7 se muestra la comparación entre los datos experimentales y los ajustes con las cinéticas de desorción térmica propuestas (ecuaciones 2 y 3). Como se evidencia las cinéticas térmicas ajustan pobremente los datos experimentales aunque puede destacarse que la cinética de segundo orden consigue un mejor ajuste que aquella de primero. Por otra parte, es fácilmente observable que los datos experimentales se ajustan mejor a través de una cinética de dependencia potencial (con potencia $-2/3$).

Existen argumentos experimentales adicionales contra una cinética de desorción de origen térmico. En efecto, la desorción térmica está relacionada con la densidad de potencia disipada sobre la muestra. Si se mantiene constante la potencia total entregada al material (energía y corriente del haz) un aumento en el volumen total de la región expuesta conducirá a una menor

temperatura local final. Así, una desorción de origen térmico prevé un aumento menor de la presión parcial de hidrógeno si se aumenta el área de barrido del cañón de electrones manteniendo el resto de los parámetros invariantes. En la Figura 5.8, se muestran las tasas de desorción para áreas crecientes de barrido desde $0,02 \text{ mm}^2$ (estimación del tamaño del haz sin barrer) hasta un barrido de 2 mm^2 . El comportamiento observado resulta opuesto al que se espera para el caso de desorción térmica: Para mayores áreas de barrido, correspondientes a menores densidades de energía depositada, se obtienen mayores incrementos de la presión parcial de H_2 .

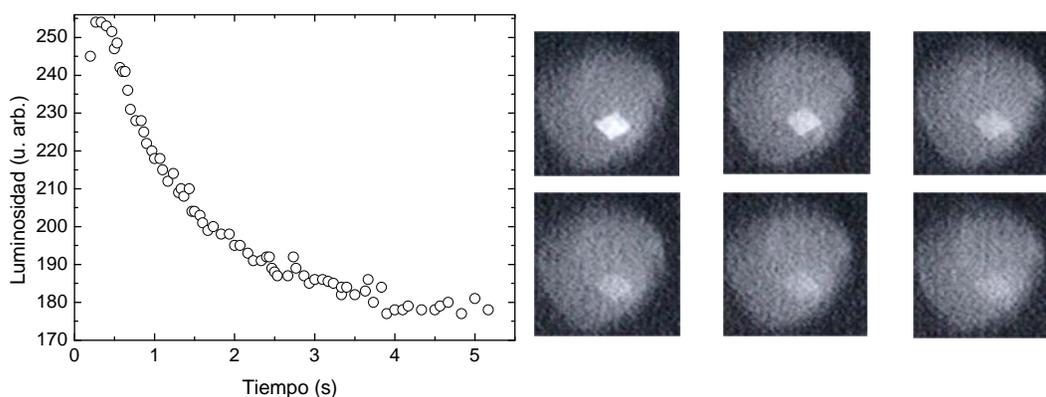


Figura 5.9: Izquierda: evolución temporal de la luminosidad de la zona catodoluminiscente. Derecha: de izquierda a derecha y arriba hacia abajo fotogramas tomados con un segundo de diferencia.

Además de la desorción de hidrógeno se observa catodoluminiscencia inducida por el bombardeo electrónico del SiPN. Esta catodoluminiscencia decae rápidamente hasta hacerse imperceptible. En la Figura 5.9 se muestra un relevamiento fotográfico. Se filmó mediante una cámara digital enfocando el área bajo irradiación electrónica a través de una de las ventanas en la cámara de medición del espectrómetro. La filmación se adquirió en escala de grises, usando diafragma y sensibilidad constantes. Posteriormente, con ayuda de un programa de análisis de imágenes se dividió la película en sus fotogramas constituyentes. A cada uno de las imágenes resultantes se le realizó una medición del valor de blanco en la zona correspondiente a la región bombardeada (correspondiendo 256 a blanco puro y 0 a negro puro) y se restó de este valor el correspondiente al silicio poroso circundante, no expuesto a electrones. Si bien la información obtenida de este modo no permite obtener la funcionalidad de la evolución de la catodoluminiscencia, ofrece un registro cualitativo del fenómeno.

Para el caso de SiPN se ha reportado un incremento en la densidad de spines desapareados con la exposición a la luz (92). En este sentido, y pensando en un origen común

para ambos fenómenos se estudió el comportamiento del SiPN expuesto a irradiación electrónica mediante resonancia paramagnética electrónica (EPR).

La magnitud en la señal EPR (que posee un valor del factor giromagnético $g= 2,0055$ y un ancho de línea de entre 6 y 7 G), se correlaciona con la densidad de espines desapareados del silicio [93] correspondientes a enlaces colgantes simplemente ocupados. De esta manera, la señal de EPR permite obtener una medición de la densidad de este tipo de enlaces.

Se realizó un experimento para estudiar la magnitud del cambio de la señal EPR asociada a enlaces colgantes con el tiempo de bombardeo electrónico. Para ello se bombardearon en ultra alto vacío fragmentos de una muestra de SiPN con el cañón electrones del espectrómetro Auger

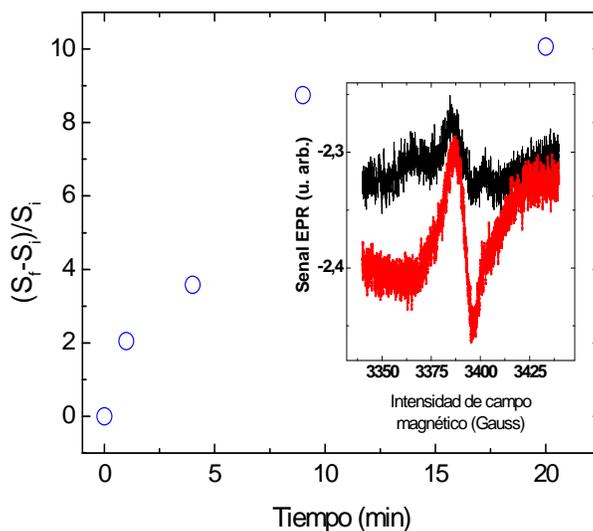


Figura 5.10: Fracción de incremento de la señal EPR con $g=2,0055$ para distintos tiempos de bombardeo electrónico. Inserto: espectros EPR para la muestra sin exposición (línea continua negra) y para la muestra luego de 20 minutos de exposición (línea de puntos roja)

comercial Perkin-Elmer utilizado en los capítulos previos. Se introdujeron cinco fragmentos de muestra de 1,5 mm de ancho por 7 mm de largo que fueron sujetados al portamuestras sin el uso de cintas de grafito para evitar el efecto del remanente de adhesivo en las mediciones. Previo al bombardeo se midió la señal EPR de los fragmentos recién preparados para luego restarlo del valor posterior al bombardeo y así obtener el cambio producido por los electrones. Uno de los fragmentos no fue expuesto al cañón de electrones, si bien se mantuvo en ultra alto vacío junto con los otros. La medición de este fragmento sirvió para caracterizar el cambio debido a la exposición a ultra alto vacío. Para este experimento la energía de los electrones fue de 3 keV y la corriente de 2 μA . Las muestras fueron siempre manipuladas evitando la exposición a la luz.

Las mediciones de EPR fueron realizadas en un espectrómetro EPR comercial Bruker ER-200. Los espectros de la señal asociada a la presencia de enlaces colgantes obtenidos para cada muestra fueron integrados obteniendo la magnitud de la señal (S). Para hallar la fracción de variación de esta magnitud con el tiempo de bombardeo se restaron los valores S_f de las magnitudes de las señales previas al bombardeo para cada caso (S_i) y posteriormente se dividió dicha variación por el valor inicial. En la Figura 5.10 se observan los valores de la fracción de variación de la señal correspondiente a $g = 2,0055$ para distintos tiempos de bombardeo. En el inserto de esta figura puede verse el espectro EPR asociado a la densidad de enlaces colgante para una muestra sin exposición y otra expuesta a bombardeo electrónico por 20 minutos. El experimento muestra que existe una densidad no nula de enlaces colgantes para la muestra inicial y que esta densidad aumenta con el bombardeo electrónico, en forma similar al efecto bajo iluminación. La medida de la densidad inicial de espines integra el valor a todo el espesor de la muestra (35 micrómetros), mientras que la variación debida a exposición al bombardeo electrónico solo proviene de una capa con espesor del orden del rango de electrones (alrededor de un micrómetro). La pequeña variación en la densidad de espines (debida al pequeño volumen expuesto), y la operación de sustracción involucrada en el cálculo producen errores en la determinación que impiden extraer una dependencia funcional clara.

Se tiene entonces exodifusión de hidrógeno, catodoluminiscencia inducida y aumento en la densidad de espines paramagnéticos asociados a enlaces colgantes por irradiación electrónica. Tanto la efusión de hidrógeno como la disminución fotoinducida de la fotoluminiscencia se han reportado en la literatura para SiPN bajo iluminación [92,94,88] y han sido correlacionadas también con un aumento en la densidad de enlaces colgantes. Parece plausible entonces la existencia de un origen común para ambos mecanismos.

Para modelar de manera simple la cinética de desorción se debe recordar que los tiempos de recombinación de pares electrón hueco (e-h) en la capa superficial defectuosa son mucho menores que en el material cristalino del núcleo de los nanohilos. Es por esto por lo que las densidades de portadores en las bandas estarán controladas por el balance entre la generación de pares e-h ocasionada por el haz de electrones y la recombinación producida en la capa superficial similar al a:Si-H. Se sabe que la tasa de recombinación bimolecular es proporcional al producto de las densidades de portadores en las bandas:

$$R = K.n.p \quad (6)$$

Donde n es la densidad de electrones en la banda de conducción y p es la densidad de huecos en la banda de valencia.

Se considera además que el principal mecanismo de recombinación en la capa superficial es monomolecular. En esta hipótesis la recombinación está completamente controlada por estados de defecto asociados a enlaces colgantes localizados energéticamente en el centro del gap del material. De esta manera n y p resultan de un balance entre generación y recombinación a través de enlaces colgantes:

$$n = \frac{G}{r_n \cdot N_D}, \quad (7a)$$

y

$$p = \frac{G}{r_p \cdot N_D}, \quad (7b)$$

Donde G es la función de generación de pares e-h debida al haz de electrones, r_n y r_p son las probabilidades de recombinación monomolecular a través de estados de defecto para electrones y huecos respectivamente, y N_D es la densidad de enlaces colgantes. La hipótesis importante en este modelo es que existe una probabilidad B_r de que en una transición de recombinación directa no radiativa la energía liberada relaje cambiando la configuración de la red, y generando enlaces colgantes. Tomando en consideración las ecuaciones 6 y 7, la tasa de generación fotoinducida de enlaces colgantes debe ser:

$$\frac{\partial N_D}{\partial t} = B_r \cdot K \cdot n \cdot p = K^* \cdot \frac{G^2}{N_D^2}, \quad (8)$$

Integrando:

$$N_D^3(t) - N_D^3(0) = 3 \cdot K^* \cdot G^2 \cdot t$$

Donde $N_D(0)$ es la densidad inicial de enlaces colgantes. Haciendo la consideración que esta densidad inicial es despreciable con respecto a $N_D(t)$, resulta que N_D depende del tiempo de irradiación electrónica como una función potencial con exponente $1/3$.

$$N_D = K^{**} \cdot G^{2/3} \cdot t^{1/3} \quad (9)$$

Resulta claro que para que se produzca de manera estable la generación de enlaces colgantes sin que ocurra un proceso posterior de recombinación de los mismos, debe existir un cambio configuracional. Puede considerarse que el elemento que difunde es el hidrógeno debido a que este es el componente con mayor difusividad en el material. Como el hidrógeno se

encuentra localizado en la superficie se puede considerar un modelo microscópico en el que este abandone el material, con una tasa de exodifusión proporcional a la tasa de generación de enlaces colgantes. En este modelo, la presión parcial de hidrógeno p_H resulta, usando las ecuaciones 8 y 9:

$$p_H \propto \frac{\partial N_D}{\partial t} = C \cdot G^{2/3} \cdot t^{-2/3} \quad (10)$$

El proceso de generación de enlaces colgantes resulta autolimitante debido a que la tasa de recombinación bimolecular R depende de la densidad de pares electrón-hueco que a su vez resulta proporcional a la tasa de generación de enlaces colgantes. Cuando N_D aumenta, n y p disminuyen haciendo menor la tasa de generación de enlaces colgantes.

El carácter autolimitante del proceso hace que la cinética alcance un estado estacionario aparente sin que necesariamente ocurra agotamiento significativo del hidrógeno presente en el material. Esto es debido a que la débil funcionalidad de ley de potencia con exponente $-2/3$ para tiempos grandes hace poco apreciable experimentalmente el cambio de la presión parcial de hidrógeno.

Estos resultados apoyan fuertemente la hipótesis que el origen de la efusión de hidrógeno responde a variaciones en la densidad de portadores cuya cinética está controlada por la densidad de enlaces colgantes generados en circunstancias energéticas impulsadas por eventos de recombinación no radiativa entre bandas.

La cinética resultante carece de significado físico para $t=0$. Debería esperarse un transitorio para tiempos muy cortos dado que la presión parcial de la cámara no puede ser infinita inicialmente (tal como se infiere de la ecuación 10).

El modelo supone una fuente infinita de hidrógeno (de otra manera habría un apartamiento de la ley potencial al presentarse agotamiento de hidrógeno. El hecho que esto no ocurra indica que la concentración de hidrógeno no disminuye ostensiblemente en durante el lapso de las mediciones

Otra evidencia de que el agotamiento del contenido de hidrógeno no es la causa del aparente estado estacionario final es el estudio de los cambios en la densidad de estados del material producidos por el bombardeo electrónico y su comparación con la densidad de estados final de SNP luego de la deshidrogenación total.

La espectroscopía de emisión de fotoelectrones inducida por radiación ultravioleta (UPS, siglas de *Ultraviolet photoelectron spectroscopy*) ofrece información sobre la densidad de estados de la muestra. Esta técnica al igual que la técnica XPS se basa en el efecto fotoeléctrico. Se utiliza

como fuente de radiación una lámpara de luz ultravioleta producida. A diferencia de XPS la región que analiza esta técnica es mucho más superficial (típicamente 10 nm) y debido a que la energía de los fotones es típicamente de pocas decenas de eV, para el caso de semiconductores o aislantes provee solo información de la banda de valencia.

La presencia de enlaces colgantes no saturados introduce estados localizados en el centro de gap, mientras que los enlaces débiles generan estados en las colas de banda. El experimento consistió en medir espectros de UPS de SiPN luego de distintos tiempos de exposición a un haz de electrones de 2 keV de energía y una corriente de 4 μA . Posteriormente la muestra fue calentada

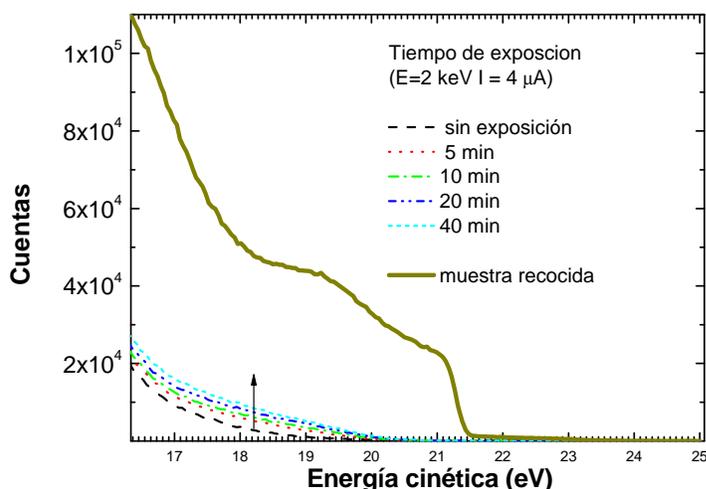


Figura 5.11: Espectros de emisión de UPS. En líneas de puntos se muestran los espectros adquiridos luego de tiempos de bombardeo de entre 5 y 40 min. En línea continua se muestra el espectro luego del recocido de la muestra a 600 C

a 600 C para desorber la totalidad del hidrógeno. Finalmente se midió un espectro UPS con la muestra completamente deshidrogenada.

En la Figura 5.11 se muestran espectros de UPS luego de exposiciones de entre 0 y 40 minutos además de un espectro de la muestra completamente deshidrogenada por calentamiento. Este bombardeo no produce ningún cambio apreciable en la densidad de estados cerca del nivel de Fermi.

Una situación completamente distinta se observa cuando se extrae todo el hidrógeno de la muestra mediante el recocido. En este caso el espectro muestra una gran densidad de estados cerca del nivel de Fermi. Este cambio está asociado a la población del gap del material con estados de defecto asociados a la eliminación del hidrógeno del sistema.

La diferencia entre los espectros bombardeados con electrones y el correspondiente a la desorción térmica indica que aún para tiempos de exposición a la irradiación electrónica un orden de magnitud mayor a los empleados en los experimentos de desorción, existe una gran cantidad de hidrógeno en la muestra. El hecho de que la cinética de la desorción de hidrógeno alcance un valor aparentemente estacionario para tiempos en torno a dos minutos (para los cuales existe aun mucho hidrógeno disponible) indica que el fenómeno no está limitado por la concentración de hidrógeno como se esperaría en el caso de desorción térmica. Además, esto implica que considerar en el modelo la muestra como una fuente ilimitada de hidrógeno es una aproximación válida. En síntesis, la desorción de hidrógeno no está controlada por la concentración en la superficie.

Otro resultado importante es que al igual que en el caso de la luz, la exodifusión de hidrógeno inducida por electrones ocurre simultáneamente con un cambio en la densidad de estados próximos al nivel de Fermi del material. Adicionalmente el bombardeo electrónico produce emisión de luz que cambia con el tiempo de exposición, lo que conduce a pensar que los fenómenos se hallan vinculados a la variación de la densidad de portadores en las bandas en el silicio nanoestructurado.

Un modelo microscópico para el proceso de desorción inducida por el bombardeo electrónico debe entonces vincular la generación autolimitada de enlaces colgantes con el aumento la presión parcial de hidrógeno.

Dado que los electrones energéticos incidentes al igual que los fotones pueden generar pares electrón hueco y que se ha demostrado una evolución análoga de la densidad de enlaces colgantes y del hidrógeno, es posible pensar en un modelo de creación de defectos, mediado por fluctuaciones rápidas de alta energía (SLEFs por *Short lived energetic fluctuations*) durante la recombinación bimolecular.

La noción de movimiento de defectos incrementado por fluctuaciones breves de alta energía (SLEF) fue introducido por J.D. Weeks et al. [95], y fue utilizada para explicar resultados de movimiento de dislocaciones estimulado por recombinación en cristales de GaAs [96] y de InP [97]. Por otra parte Khait et al. [98] desarrollaron un modelo cinético para la degradación gradual de semiconductores estimulado por recombinación para láseres y LEDs además de un modelo para explicar la difusión de impurezas en silicio amorfo [99]. El concepto de SLEF en átomos individuales se utilizó para explicar la cinética de desorción térmica de hidrógeno en a-Si:H [100].

El movimiento de hidrógeno y la creación de enlaces colgantes en a-Si:H es un tema que ha sido extensamente estudiado. En 1977 Staebler y Wronski [89] hallaron una reducción reversible en la conductividad eléctrica bajo iluminación y a oscuras de muestras de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H). La conductividad eléctrica del material restablece su valor inicial al calentar el material (a 120° C durante dos horas). Este efecto recibe el nombre de efecto Staebler-Wronski (SW). Para explicar tales observaciones los autores propusieron un modelo fenomenológico en el cual la creación de estados de defecto inducidos por luz en el gap de este semiconductor produce una reducción en el tiempo de vida de los electrones en la banda de conducción (lo que disminuye la fotoconductividad). Adicionalmente, esta excitación corre el nivel de Fermi lejos del umbral de movilidad para los electrones (que ocasiona la merma en la conductividad a oscuras). Es también en este trabajo donde se plantea la posibilidad de que la generación de estados localizados en el gap esté asociada a cambios estructurales metaestables tales como la reorientación de enlaces que a su vez generen trampas donde ocurra la recombinación de portadores. En este modelo el hecho de que el hidrógeno se encuentre saturando enlaces colgantes resulta esencial para entender la reorientación de dichos enlaces.

Dado el carácter puramente fenomenológico del modelo enunciado por Staebler y Wronski para a-Si:H se realizaron posteriormente numerosos estudios y experimentos con el fin de esclarecer el mecanismo a través del cual la luz genera estados de defecto en el gap del a-Si:H. Entre las primeras propuestas para describir cuantitativamente la cinética de los defectos fotoinducidos en silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) se destaca el trabajo de Stutzman et al. [101] en el cual se asocia la evolución de la densidad de defectos fotoinducidos a la de enlaces colgantes en la muestra. Estos autores proponen que la generación de enlaces colgantes ocurre como consecuencia de la recombinación no radiativa de pares electrón hueco en transiciones bimoleculares. Además, suponiendo que la recombinación ocurre mayoritariamente a través de estados localizados en el gap (transiciones monomoleculares) y densidad de portadores estacionaria en las colas de las bandas producto de la termalización de electrones y huecos, estos autores arriban a una cinética para la densidad de estados de defecto inducidos por luz que resulta una función potencial con el tiempo con exponente $1/3$.

En una generalización posterior Jackson [102], describió el rol del movimiento dispersivo de hidrógeno en la creación de defectos fotoinducidos por recombinación tanto monomolecular como bimolecular. Este modelo incluye una descripción física microscópica del fenómeno y la

dependencia que se obtiene para la variación de la densidad de defectos fotoinducidos tiene la forma de una exponencial estrechada con el tiempo. En cualquier caso, Jackson considera que una cinética según una ley potencial con exponente $1/3$ es la evidencia primaria de un mecanismo de creación de defectos que involucra recombinación directa de pares electrón-hueco [102]

Existe un consenso general sobre que el hidrógeno juega un papel importante en la metaestabilidad de los niveles de defecto fotoinducidos en el gap del a-Si:H.

Se ha reportado que la energía de activación para el proceso de difusión disminuye un orden de magnitud bajo iluminación [103]. Por otra parte, al suprimir portadores mediante un voltaje inverso la migración de hidrógeno disminuye mientras que la longitud de difusión del hidrógeno aumenta [104]. Estos resultados sugieren que el hidrógeno es liberado proporcionalmente a la variación del número de portadores que se recombinan bajo iluminación y que al establecer un campo eléctrico que impide la recombinación migran libremente hasta sitios defectuosos.

El movimiento de hidrógeno no se limita a la red de silicio amorfo. Algunos cambios irreversibles fotoinducidos que muestra el a-Si:H, son interpretados por Longeaud [105] partiendo de un modelo en el que se asume que la creación de enlaces colgantes por efecto de la luz está mediada por la presencia de hidrógeno intersticial. Durante la iluminación los átomos de hidrógeno generados por la ruptura de enlaces Si-H se encuentran para formar moléculas de hidrógeno intersticiales que permanecen atrapadas en vacancias. Durante un recocido térmico estas moléculas se rompen liberando átomos de hidrógeno a la red, pasivando los enlaces colgantes metaestables. Tomando en consideración el hecho de que, a diferencia de las vacancias que se presentan en silicio amorfo, la estructura del silicio poroso es una red abierta, las moléculas de hidrógeno generadas pueden liberarse del sólido en lugar de permanecer atrapadas. Este modelo es apoyado por los resultados de Kail [106] et al. quienes reportaron evidencia experimental de la fotoefusión del hidrógeno desde a-Si:H, a pesar de que la cinética del proceso está dominada por la difusión en el volumen.

La alta energía de las SLEFs que se libera durante la recombinación bimolecular de pares electrón-hueco (ya sea generado por luz o por electrones) promueve el movimiento fotoinducido de hidrógeno. Este movimiento está restringido a la matriz de silicio en el caso del a-Si:H, en el que el hidrógeno migra hasta sitios metaestables, si bien una fracción mínima puede eventualmente ser liberada en forma irreversible [106], en tanto que para el SiPN la totalidad del hidrógeno contenido en la muestra tiene posibilidad de escapar. Esta situación es esquematizada

en la Figura 5.12 en el que se muestra un esbozo del espacio de configuraciones. En el caso del a-Si:H el sistema evoluciona desde la configuración Q_1 , que representa el silicio ligado al hidrógeno, venciendo la barrera energética por la acción de las SLEFs hasta llegar a la configuración metaestable Q_2 , en la cual se tiene enlaces colgantes de Si e hidrógeno libre. Entonces, el hidrógeno liberado migra en el interior de la matriz de silicio hasta otros sitios (metaestables) produciéndose el cambio de configuración. Un recocido posterior puede reacomodar el hidrógeno en sus posiciones originales, recorriendo el camino $Q_2 \rightarrow Q_1$ y recombinando los enlaces colgantes. En el caso del SiPN el hidrógeno se libera desde la superficie de los nanohilos al vacío resultando en una transformación irreversible.

Abstrayéndose del hecho que en el efecto Staebler-Wronski los pares electrón hueco son

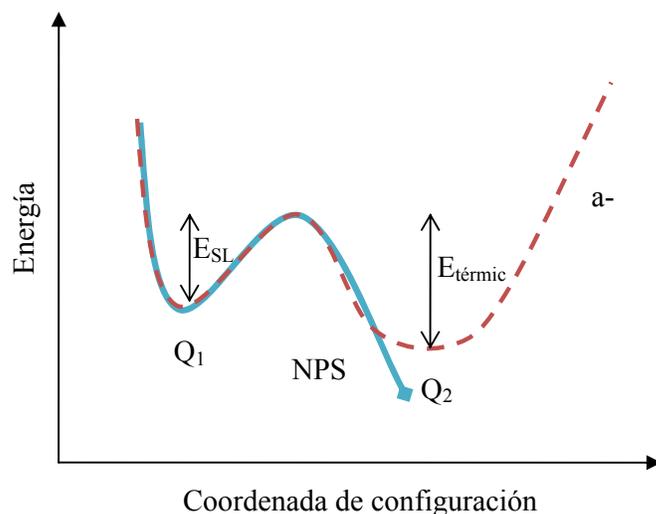


Figura 5.12: Esquema del espacio de configuraciones del sistema Si-H. En línea celeste continua, evolución para SNP, en línea discontinua roja evolución para a-Si:H. La coordenada Q_1 representa la situación de Si ligado a H y la Q_2 corresponde al caso de enlaces colgantes de Si y formación de H_2 . E_{SLEFS} es la energía provista por la recombinación directa de portadores y $E_{térmica}$ la barrera energética para revertir el efecto SW.

generados por iluminación y no por bombardeo electrónico, puede suponerse que la cinética involucrada es la misma en los dos casos, así como el comportamiento microscópico, a excepción del carácter irreversible en el caso del SiPN, explicado anteriormente

5.3.1 Simulación numérica

Se ha señalado previamente que el modelo simple utilizado para describir la dependencia cinética de la desorción ofrece una descripción poco realista del fenómeno de exodifusión de hidrógeno para tiempos cercanos a $t=0$ (en el cual diverge). Las hipótesis adoptadas sobre la

población de portadores en las bandas, que involucra un balance entre la generación y un único proceso de recombinación (monomolecular), es demasiado fuerte, así como la suposición de una fuente estrictamente infinita de hidrógeno. Una simulación numérica muestra sin embargo que aun considerando tanto el agotamiento del hidrógeno, como procesos de recombinación más completos que involucren tanto los procesos de recombinación y emisión a través de los enlaces colgantes como a través de otros estados en el gap, la aproximación anterior es razonable.

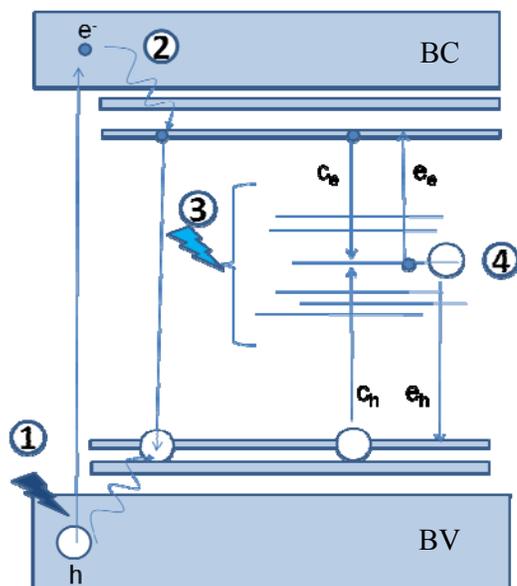


Figura 5.13: Esquema de bandas de los fenómenos que describe el modelo (1) Generación de pares electrón hueco por acción del bombardeo electrónico, (2) Termalización de los portadores hasta los bodes de banda (3) SLEFs generados por la recombinación bimolecular de portadores, generación de estados asociados a enlaces colgantes en torno al centro del gap (4) Procesos intervinientes en la recombinación monomolecular: Captura de electrones desde la banda de conducción (BC), emisión de huecos a la banda de valencia (BV), emisión de electrones a la banda de conducción y captura de huecos desde la banda de valencia.

Para considerar de manera más realista la interacción entre portadores en las bandas y estados en el gap, se utilizó un código de computación que simula el proceso completo de efusión de hidrógeno por bombardeo electrónico, cuya salida es la densidad de estados asociados a enlaces colgantes en función del tiempo de irradiación. El programa comienza utilizando un modelo simple de densidad de estados y parámetros de los portadores compatibles con el silicio amorfo hidrogenado, que considera trampas monovalentes con un único coeficiente de captura. La DOS utilizada es una modificación de la usual para el a-Si:H en la que se reescaló la energía para tener en cuenta efectos de confinamiento cuántico. Dado que la luminiscencia del material usado tiene un pico en 2.15 eV se supuso un gap de confinamiento de 2.3 eV. Todas las características energéticas dentro del gap del a-Si:H ($E_g=1.8$ eV), fueron reescaladas por un factor 1.28, de modo que la DOS consta de colas de banda exponenciales y dos bandas con una distribución Gaussiana de defectos, asociadas a los enlaces colgantes, una de ellas para estados donores y la otra para aceptores. La densidad de estados en los bordes de bandas fue establecida como $N(E_c)=N(E_v)=1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$. El gap de movilidad supuesto fue de 2,3 eV, las pendientes

de las colas de banda fueron tomadas como 36 y 66 meV para la banda de conducción y valencia respectivamente. Las funciones Gaussianas para los estados donores y aceptores fueron centradas en 1,09 eV y 1,6 eV respectivamente. El ancho característico y el número inicial de defectos para ambas funciones Gaussianas fueron tomado como $\sigma_D = \sigma_A = 0,38$ eV y $N_{Don} = N_{Acc} = 1 \times 10^{16}$ $1/cm^3$ respectivamente. Todas las energías fueron referidas al borde de la banda de valencia. La frecuencia de intento de escape fue supuesta como $\nu = 2.6 \times 10^{11}$ s^{-1} . Este juego de parámetros define la posición del nivel de Fermi en $E_F = 1,34$ eV.

Para estimar la generación de pares electrón-hueco producida por el bombardeo electrónico se consideró un haz de 1 keV de energía y una corriente de 1 μA incidiendo sobre un área de 1 cm^2 con un rango de penetración de 1 μm . Se considera que un electrón incidente puede generar por lo menos un par electrón-hueco cuando transfiere una energía mínima del doble del gap de confinamiento (~ 5 eV). Así, el número mínimo de pares que será generado por cada electrón incidente será 200. Teniendo en cuenta la corriente, el número de pares generados por segundo será de 10^{15} s^{-1} y finalmente la densidad de pares electrón hueco generados por segundo $G = 10^{21}$ $s^{-1} cm^{-3}$

Simmons y Taylor [107] describieron la estadística de no equilibrio para una distribución arbitraria de estados de trampa en el interior del gap. En la Figura 5.13 se esquematizan los distintos procesos que tienen lugar de acuerdo con el modelo propuesto. Durante la recombinación ocurren eventos de captura y emisión de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banca de valencia. Considerando que los coeficientes para la captura para electrones y huecos (c_e y c_h) son independientes de la energía, las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos en estado estacionario son:

$$G - \int_{E_v}^{E_c} c_n n [1 - f(E)] N(E) dE + \int_{E_v}^{E_c} e_n(E) f(E) N(E) dE = 0 \quad (10a)$$

y

$$G - \int_{E_v}^{E_c} c_p p f(E) N(E) dE + \int_{E_v}^{E_c} e_p(E) [1 - f(E)] N(E) dE = 0 \quad (10b)$$

Donde E_v es la energía del tope de la banda de valencia, E_c es la energía del fondo de la banda de conducción, $N(E)$ es la DOS a la energía E , $f(E)$ es la función ocupación correspondiente y $e_n(E)$, $e_p(E)$ son los coeficientes de emisión de electrones y huecos respectivamente.

La función de ocupación está definida como:

$$f(E) = \frac{c_n n + e_p}{[c_n n + c_p p + e_n + e_p]}$$

Las densidades de portadores para un tiempo dado, n y p , pueden obtenerse tomando en cuenta la cuasineutralidad de carga:

$$c_n n \int_{E_f}^{E_{qn}} N(E) dE = c_p p \int_{E_{qp}}^{E_f} N(E) dE$$

donde E_{qn} y E_{qp} son las energías de los cuasiniveles de Fermi para electrones y huecos ocupados correspondientes a las caídas en la función ocupación en la Figura 5.14).

Las densidades de defectos se consideran iguales entre si $N_{don} = N_{acc} = N_D$. Las mismas son dependientes del tiempo y la tasa de creación se considera proporcional a la probabilidad de

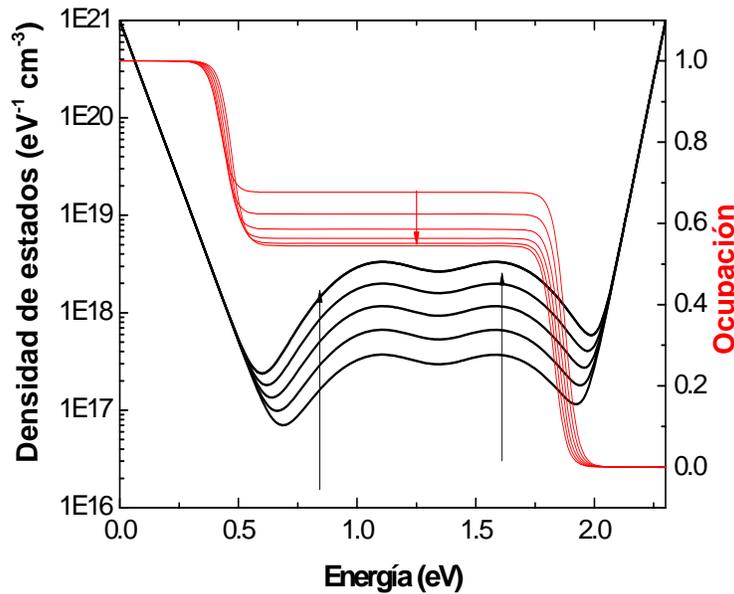


Figura 5.14: línea negra; Evolución de la densidad de estados en el gap calculada numéricamente, línea roja: Evolución de la ocupación con el tiempo

recombinación bimolecular, y por tanto al producto $n.p$. La tasa de generación de defectos para un instante dado es proporcional a la “concentración de centros potenciales de defecto” en ese instante. Esta densidad de centros potenciales es proporcional a la cantidad de hidrógeno presente en la muestra que se reduce en la misma proporción con que aumenta N_D .

La densidad de defectos totales evoluciona como:

$$N_D(t + \Delta t) = N_D(t) + \Delta N_D$$

La Figura 5.14 muestra, en escala logarítmica, las densidades de estados calculadas por el programa para distintos tiempos. Las flechas indican evolución temporal. Puede observarse el incremento de la densidad de estados cercanos al centro del gap. Superpuesta en energía se

observa para los mismos tiempos como cambia la función ocupación, se ven con claridad la energía de los cuasi niveles de Fermi para portadores.

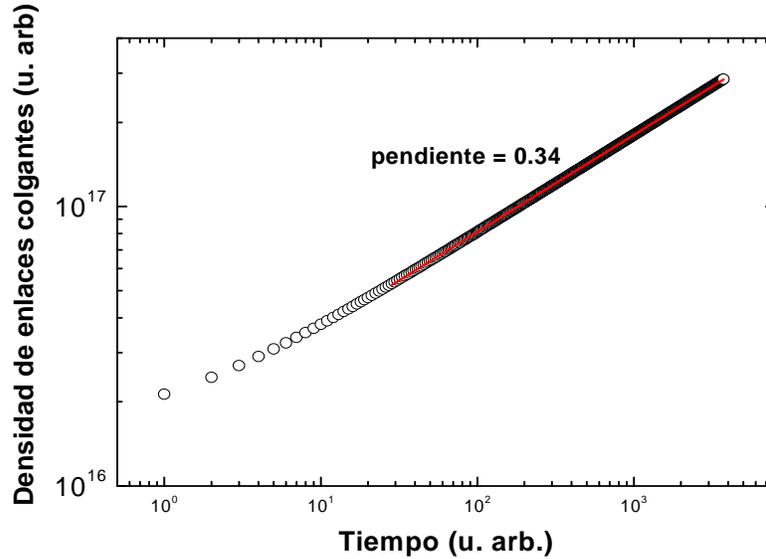


Figura 5 15.: Evolución temporal calculada de la densidad de enlaces colgantes

Dado que la presión parcial de hidrógeno es proporcional a la tasa de creación de defectos, esta será: $p_H(t) = Const. \left[\frac{dN_D}{dt} \right]$

La evolución temporal de la densidad de defectos y la presión parcial se muestran en las gráficas logarítmicas en la Figura 5.15 y Figura 5.16 respectivamente. Como puede observarse, la evolución de ambas cantidades son bien aproximadas por una ley potencial, con exponente alrededor de $1/3$ para la densidad de defecto y alrededor de $-2/3$ para la presión parcial, confirmando de esta manera la validez de las simplificaciones anteriormente introducidas.

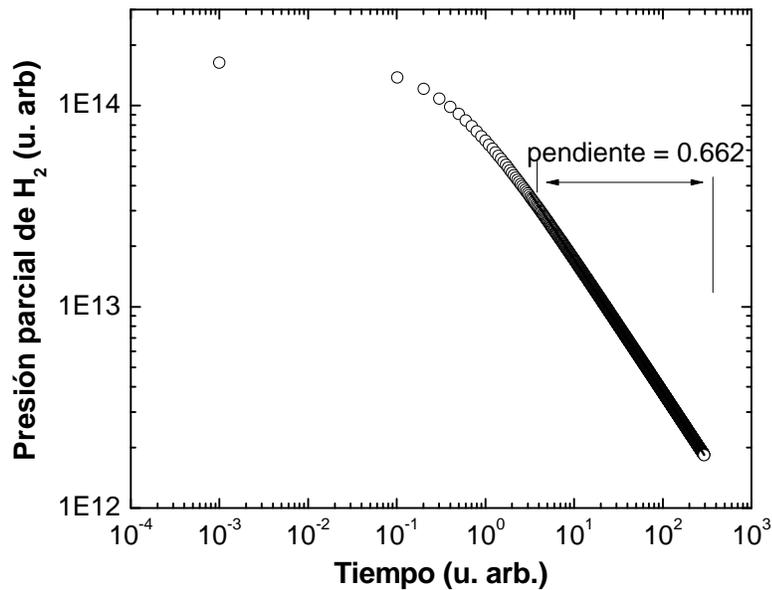


Figura 5.16: Presión parcial de hidrógeno calculada

5.4 Conclusión

Se demuestra que el bombardeo de electrones energéticos produce la exodifusión de hidrógeno en SiPN. Se encuentra que la cinética de la exodifusión no puede ser explicada mediante procesos térmicos. Se propone un modelo para la cinética basado en la existencia de fluctuaciones de alta energía y muy corta duración que ocurre durante la recombinación bimolecular de portadores. El proceso es autolimitante debido a la generación de enlaces colgantes que acompaña a la efusión de hidrógeno, y que aumenta la tasa de recombinación monomolecular.

Conclusiones Generales

En este trabajo de tesis se estudian los mecanismos de emisión de electrones secundarios en materiales de interés nanotecnológico, películas delgadas de fluoruro de aluminio y silicio poroso nanoestructurado.

Empleando bombardeo con iones de Li y gases nobles (Ar^+ , Ne^+ y He^+) de entre 1 y 5 keV de energía cinética se indujo la emisión de electrones secundarios de sustratos de Cu(001) para caracterizar el material sobre el cual se depositarían posteriormente las películas de AlF_3 . Los resultados obtenidos en esta etapa pueden resumirse como sigue:

1. Se observa neutralización Auger para el caso de la interacción del Cu con iones Ne^+ y He^+
2. Los espectros obtenidos al bombardear con Ar^+ y Li^+ presentan estructuras en forma de colas cuyos anchos crecen con la energía cinética del ion incidente.

Es posible explicar estos resultados experimentales en el marco del modelo de Fermi-Shuttle.

Durante el estudio de las películas delgadas de AlF_3 por bombardeo con los mismos iones se obtuvieron los siguientes resultados:

1. Se estudió la estabilidad térmica del sistema mediante dos técnicas de calentamiento observando cambios químicos mediante espectroscopia de electrones secundarios al calentar por aceleración electrónica.
2. Se identificó para los espectros de electrones secundarios inducidos por bombardeo con Ar^+ y el He^+ una estructura que aumenta su magnitud relativa al aumentar la energía cinética de dichos iones.
3. Los resultados experimentales para Ar^+ y He^+ fueron tratados aplicando el método de Análisis de Factores por medio del cual se identificaron dos mecanismos independientes de generación de electrones secundarios, y se obtuvieron los espectros asociados a los mismos.
4. Para el caso de bombardeo con Ne^+ existe solo un mecanismo de generación de electrones en el rango de energías del ion de 2 a 5 keV. Este mecanismo se corresponde con el de

producción de electrones secundarios más energéticos encontrado para el caso de Ar^+ y He^+

La deconvolución del espectro de emisión del mecanismo común al bombardeo con gases nobles y la comparación con la estructura de pérdida de energía electrónica sugieren que este mecanismo está impulsado por la generación de pares electrón hueco de vida media larga producidos durante las colisiones entre estos iones de gases nobles y la superficie.

Para el caso del silicio poroso nanoestructurado, existe una reducción reversible de la emisión de electrones secundarios inducida por electrones cuando se bombardea simultáneamente con un haz iónico. Para este efecto de reducción se observa que:

1. El efecto es observable para SiPN pero no para Si macroporoso o mesoporoso ni para el silicio monocristalino.
2. El efecto aumenta su magnitud con el aumento de la corriente de electrones.
3. Cuando cesa el bombardeo iónico la corriente de electrones secundarios restablece su valor original. Este valor es alcanzado a través de una evolución exponencial de dicha corriente en el tiempo. El tiempo característico de relajación varía con la corriente de electrones.
4. Muestras cuya superficie fue oxidada ya sea térmicamente o por exposición al ambiente presentan un mayor efecto de reducción de la emisión.

Se encontró que un efecto similar de reducción ocurre cuando se irradia la superficie con un haz de luz en lugar de uno de iones.

Estos resultados experimentales pueden explicarse a través de la existencia de un dipolo superficial generado por el bombardeo de iones y electrones. Las características del transporte del silicio nanoestructurado estabilizan dicho dipolo. El carácter fractal de la estructura es responsable de la reversibilidad del fenómeno. Una simulación realizada sobre la base de una distribución de cargas simple reproduce cualitativamente el fenómeno si se supone transporte electrónico con características balísticas cerca de la superficie. Este material provee de una forma eficiente de observación en tiempo real de la posición forma y tamaño de un haz de iones en sistemas sistema de microscopía electrónica de barrido. Esto permitió desarrollar un sistema monitor de haces iónicos que culminó en la solicitud de una patente de invención.

Se estudió adicionalmente la desorción de hidrógeno desde el Si poroso nanoestructurado inducida por bombardeo electrónico. Los resultados obtenidos fueron:

1. El bombardeo con electrones de algunos cientos de eV de energía es eficiente para producir la efusión del hidrógeno presente en las superficies internas de los poros.
2. La cinética de desorción sigue una función potencial del tiempo y no puede ser explicada por un mecanismo de transferencia térmica o por colisión directa de electrones.

Para explicar esta cinética se propuso un mecanismo basado en la existencia de fluctuaciones de alta energía y muy corta duración que ocurren durante la recombinación bimolecular de portadores. La energía de estos eventos relaja a través de la exodifusión de hidrógeno y la generación simultánea de enlaces colgantes, cuya presencia fue detectada a través del aumento de la señal de resonancia paramagnética electrónica. El proceso en conjunto es autolimitante.

Referencias del cuerpo de la tesis

1. **P. Auger.** 1923, Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, Vol. 177, pág. 169.
2. **P. Auger.** 1925, Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, Vol. 180, pág. 65.
3. **D. Coster, R. De L. Kronig.** 1935, Physica, Vol. 2, pág. 13.
4. **R. Weissmann, K. Müller.** 1981, Surface Science Reports, Vol. 105, pág. 251.
5. **M.P. Seah, W.A. Dench.** 1979, Surface and Interface Analysis, Vol. 1, pág. 2.
6. **D. Briggs, M.P. Seah.** *Practical Surface Analysis.* New York : John Willey & Sons, 1983.
7. **F. Ul. Haq.** 1983, J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 16, págs. 196-197.
8. **H. Abdoul-Carime, P-C. Dugal, L. Sanchez.** 2000, Radiation Research, Vol. 153(1), págs. 23-28.
9. **L.M. Kishinevskii, E.S. Parilis.** 1962, Bull. Acad. Sci. USSR Phy. Ser., Vol. 26, pág. 1432.
10. **J.S. Briggs, M.R. Hayns.** 1973, J. Phys. B, Vol. 6, pág. 514.
11. **M. Barat, W. Lichten.** 1972, Phys. Rev. A, Vol. 6, pág. 211 .
12. **R.A. Baragiola, E.V. Alonso, A. Oliva, A. Bonanno, F. Xu.** 1992, Phys. Rev. A, Vol. 45, pág. 5286.
13. **R.A. Baragiola, E.V. Alonso and H. Raiti.** 1982, Phys. Rev. A, Vol. 25, pág. 1969.
14. **E. Fermi.** 1949, Phys. Rev., Vol. 75, pág. 1169.
15. **B. Burghardt, M. Vicaneck.** 1995, Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 101, pág. 303.
16. **B. Sulik, Cs. Koncz, K. Tokési, A. Orbán, D. Berényi.** 2007, Radiat. Phys. Chem. , Vol. 76, pág. 483.
17. **H. Rothard, G. Lanzano, E. DeFilippo, C. Volant.** 2005, Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 230, pág. 419.
18. **K. Tokési, B. Sulik, N. Stolterfoht.** 2005, Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 233, pág. 187.
19. **M. Jakas.** 1995, Phys. Rev. A, Vol. 52, pág. 866.
20. **C.J. Powell, A. Jablonski.** 2000, *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database.* NIST Standard Reference Database.
21. **J.C. Moreno-López, R.A. Vidal, M.C.G. Passeggi, J. Ferrón.** 2010, Phys. Rev. B, Vol. 81, pág. 075420
22. **H.D. Hagstrum,** 1954, Phys. Rev., Vol.96, pág. 336.
23. **R.A. Baragiola, C.A. Dukes.** 1996, Phys. Rev. Lett, Vol. 76, pág. 2547.
24. **N. Bajales, L. Cristina, S. Mendoza, R.A. Baragiola, E.C. Goldberg, J. Ferron.** 2008, Phys. Rev. Lett., Vol. 100, págs. 227604-1-4.
25. **O. Grizzi, E.A. Sánchez, S. Lacombe, V.A. Esaulov.** 2003, Phys. Rev. B, Vol. 68, pág. 085414.
26. **R.A. Baragiola.** J.W. Rabalais (Ed.). *Low-Energy Ion-Surface Interactions.* John Wiley & Sons, 1994. (capítulo 4).

27. **R.A. Baragiola, E.V. Alonso, H.J.L. Raiti.** 1982, Phys. Rev. A, Vol. 25, pág. 1962.
28. **K. Yasui.** 1993, Phys. Rev. A, Vol. 48, pág. 1711.
29. **R.A. Baragiola, E.V. Alonso, A. Oliva, A. Bonanno, F. Xu.** 1993, Phys. Rev. A, Vol. 48, pág. 1714.
30. **B. van Someren, H. Rudolph, I.F. Urazgil'din, P.A. Zeijlmans van Emmichoven, A.Niehaus.** 1997, Surf. Sci., Vol. 391, pág. L1197.
31. **A. Murray, M. Scheinfein, M. Isaacson, I. Adesida.** 1985, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 3, pág. 367.
32. **W. Langheinrich, B. Spangenberg, and H. Beneking.,** 1992, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 10, pág. 2868.
33. **H. Watanabe, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matsui, M. Ichikawa.** 1995, Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 34, pág. 6950.
34. **S. Chen, C.B. Boothroyd, C.J. Humphreys.** 1996, Appl. Phys. Lett., Vol. 69, pág. 170.
35. **G.S. Chen,** 1999, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 17, pág. 403.
36. **V.I. Nikolaichik.** 1993, Philos. Mag. A, Vol. 68, pág. 227
37. **A. Murray, M. Isaacson, and I. Adesida.** 1984, Appl. Phys. Lett., Vol. 45, pág. 589.
38. **G.S. Chen, C.J. Humphreys.** 1997, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 15, pág. 1954.
39. **J. Kolodziej, P. Piatkowski, M. Szymonski.** 1997, Surf. Sci., Vol. 390, pag 152.
40. **Y.T. Matulevich, T.J. Vink, P.A. Zeijlmans.** 2002, Phys. Rev. Lett., Vol. 89, pág. 16760.
41. **M. Ishimoto, R. Baragiola, T. Shimoda.** 2000, Society for Information Display Proceedings of 7th International Display Workshop. pág. 683.
42. **M. Takai, M. Yamashita, H. Wille, S. Yura, S. Horibata, M. Ototake.** 1995, Appl. Phys. Lett, Vol. 66, pág. 422.
43. **L.I. Vergara, R.A. Vidal, J. Ferrón, E.A. Sánchez, O. Grizzi.** 2001, Surf. Sci., Vol. 482–485, pág. 854.
44. **R. Vidal, J. Ferrón.** Appl. Surf. Sci., Vol. 31, pág. 263.
45. **E. Malinowski, D. Howery.** *Factor Analysis in Chemistry.* New York-Wiley, 1980.
46. **J.O. Lugo, E.C. Goldberg, E.A. Sánchez, O. Grizzi.** 2005, Phys. Rev. B, Vol. 72, pág. 035433.
47. **R.A. Baragiola.** 1982, Radiation Effects, Vol. 61, pág. 47.
48. **G. Ruano, J. Ferron.** 2008, Nuclear Inst. and Meth. in Physics Res. B, Vol. 266, pág. 4888.
49. **P. Riccardi, M. Ishimoto, P. Barone, R.A. Baragiola.** 2004, Surface Science Lett., Vol. 571, pág. L305.
50. **Y. Chen, V. Perebeinos, P. Allen.** 2004, Phys. Rev. B, Vol. 69, pág. 054109.
51. **L.T. Canham.** 1990, Appl. Phys. Lett., Vol. 57, pág. 1046.
52. **R.T. Collins, P.M. Fauchet, M.A. Tischler.** 1997, Phys. Today, Vol. 50, págs. 24–31.
53. **S. Lazarouk, P. Jaguiro, S. Katsouba, et al.** 1996, Appl. Phys. Lett., Vol. 68, págs. 2108–2110.

54. **P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang.** 1993, *App. Phys. Lett.*, Vol. 62, págs. 2700–2702.
55. **A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang.** 1991, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, Vol. 12, págs. 691-692.
56. **N. Koshida, X. Sheng, T. Komoda.** 1999, *Applied Surface Science*, Vol. 146, pág. 371.
57. **H.L. Tam, E.W. Kung, X.X. Zhangb, M.L.K.W. Cheah.** 2003. *Optoelectronics, Proceedings of the Sixth Chinese Symposium.* pág. 120.
58. **I. Kleps, D. Nicolaescu, C. Lungu, G. Musa, C. Bostan, and F. Caccavale.** 1997, *Applied Surface Science*, Vol. 111, pág. 228.
59. **H.-J. Fitting, N. Cornet, M. Touzin, D. Goeuriot, C. Guerret-Piécourt, D. Tréheux.** 2007, *J. of the Eur. Cer. Soc.*, Vol. 27, pág. 3977.
60. **X-C. Li, Y-N. Wang.** 2006, *Thin Solid Films*, Vol. 506– 507, pág. 307.
61. **A. Foucaran, F. Pascal-Delannoy, A. Giani, A. Sackda, P. Combette, A. Boyer.** 1997, *Thin Solid Films*, Vol. 297, págs. 317-320.
62. **M.J. Sailor, J.R. Link.** 2005, *Chem. Commun.*, págs. 1375–1383.
63. **S. Chan, P.M. Fauchet, Y. Li, L.J. Rothberg, B.L. Miller.** 2000, *Phys. Status Solidi A—Appl. Res.*, Vol. 1982, págs. 541–546.
64. **M. Thust, M.J. Schoning, S. Frohnhoff, R. Arens-Fischer.** 1996, *Meas. Sci. Technol.*, Vol. 7, págs. 26-29.
65. **V.S.Y. Lin, K. Motesharei, K.S. Dancil, M.J. Sailor, M.R. Ghadiri.** 1997, *Science*, Vol. 278, págs. 840–843.
66. **K.P.S. Dancil, D.P. Greiner, M.J. Sailor.** 1999, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 121, págs. 7925–7930.
67. **J.L. Coffe, M.A. Whitehead, D.K. Nagesha, et al.** 2005, *Phys. Status Solidi A—Appl. Mat.*, Vol. 202, págs. 1451-1455.
68. **L. Canham.** *Properties of porous silicon-EMIS Datareviews.* B.L. Weiss. [ed.] : EMIS Datareviews, 1997. Vol. 18.
69. **X.G. Zhang.** 2004, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 151, págs. C69–C80.
70. **V. Lehmann, U. Gösele.** 1991, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 58, pág. 856.
71. **V. Lehmann, U. Gösele.** 1992, *Adv. Mater.*, Vol. 4, págs. 114-116.
72. **G. Vincent.** 1994, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 64, págs. 2367–2369.
73. **C. Mazzoleni, L. Pavesi.** 1995, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 67, págs. 2983–2985.
74. **M.G. Berger, R. Arens-Fischer, M. Thoenissen, et al.** 1997, *Thin Sol. Films*, Vol. 297, págs. 237–240.
75. **E.J. Anglina, L. Cheng, W.R. Freeman, M.J. Sailor.** 2008, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 60, págs. 1266-1277.

76. **W. Theiss.** 1997, Surface Science Reports, Vol. 29, págs. 91-192.
77. **B. L. Thiel, M. Toth.** J. Appl. Phys, Vol. 97, pág. 051101.
78. **A. Hoffman, A. Lafosse, R. Azria.,** 2006, Phys. Rev. B, Vol. 73, pág. 085423.
79. **L. Kronik, Y. Shapira.** 1999, Surface Science Reports, Vol. 37, pág.1.
80. **R.R. Koropecski, R.D. Arce, J.A. Schmidt.**2004, Phys. Rev. B, Vol. 69, pág. 205317.
81. **L. Malter.** 1936, Phys. Rev., Vol. 50, pág. 48.
82. **J. Olesik.** 2005, Optica Applicata , Vol. 25, pág. 3.
83. **R.R. Koropecski, R. D. Arce, J.A. Schmidt.** 2004, Non cryst. Solids, Vols. 338-340, pág. 338.
84. **F. Tseng, M. Chen, A. Chen, H. Chen.** *Method for sectioning a semiconductor wafer with FIB for viewing with SEM.* 6252227 Estados unidos, 26/06/2001.
85. **R. Huang, X. Lin, W. Huang, R. Yao, Y. Yu, K. Lin, J. Wei, Z. Zhu.** 2006, Thin Solid Films, Vol. 513, pág. 380.
86. **O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi.** 2000, Surface Science Reports, Vol. 38, pág. 1.
87. **I. Berbezier, J.M. Martin, C. Bernardic, J. Derrien.** 1996, Applied Surface Science, Vol. 102, págs. 417-422.
88. **R.R. Koropecski, R.D. Arce, C. Spies, A.M. Gennaro, J.A. Schmidt.** 2007, Phys. Stat. Sol., Vol. 4, pág.2150.
89. **D.L. Staebler, C.R. Wronski.** 1977, Appl. Phys. Lett., Vol. 31, pág. 292.
90. **P. Gupta, V.L. Colvin, S.M. George.** 1988, Phys. Rev. B, Vol. 37, pág. 8234.
91. **G. Schulze, M. Henzler.** 1983, Surf. Science, Vol. 124, pág. 336.
92. **R.D. Arce, R.R. Koropecski, G. Olmos, A.M. Gennaro, J.A. Schmidt.** 2006, Thin Solid Films, Vol. 510, pág. 169.
93. **H. Dersch, J. Stuke, J. Beichler.** 1981, Appl. Phys. Lett., Vol. 38, pág. 456.
94. **R. R. Koropecski, R.D. Arce, A. M. Gennaro, J.A. Schmidt.** 2006, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 338, pág. 159.
95. **J.D. Weeks, J.C. Tully, L.C. Kimerling.** 1975, Phys. Rev. B, Vol. 12, pág. 3286.
96. **K. Maeda, M. Sato, A. Kubo, S. Takeuchi.** 1983, J. Appl. Phys., Vol. 54, pág. 161.
97. **K. Maeda, S. Takeuchi.** 1983, Appl. Phys Lett., Vol. 42, pág. 664.
98. **Y.L. Khait, J. Salzman, R. Beserman.** 1988, Appl. Phys. Lett., Vol. 53, pág. 2135.
99. **Y.L. Khait, R. Weil, R. Beserman, W. Beyer, W. Wagner.** 1990, Phys Rev. B, Vol. 42, pág. 9000.
100. **Y.L. Khait, A. Silverman, R. Weil, J. Adler.** 1991, Phys Rev B, Vol. 44, pág. 8308.

101. **M. Stutzman, W.B. Jackson, C.C. Tsai.** 1984, Appl. Phys. Lett., Vol. 45, pág. 1075.
102. **W.B. Jackson,** 1988, Phil. Mag. Lett. , Vol. 59, pág. 103.
103. **P.V. Santos, N.M. Johnson, R.A. Street.** 1991, Phys. Rev. Lett., Vol. 67, pág. 2686.
104. **P.V. Santos, N.M. Johnson, R.A. Street, M. Hack, R. Thompson, C.C.Tsai.** 1993, Phys. Rev. B, Vol. 47, pág. 10244.
105. **C. Longeaud.** 2002, J. Optoelectron. Adv. Mater, Vol. 4, pág. 461.
106. **F. Kail, S. Fellah, A. Abramov, A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas.** 2006, J. Non Cryst. Solids, Vol. 352, pág. 1083.
107. **J.G. Simmons, G.W. Taylor.** 1971, Phys. Rev. B, Vol. 4, pág. 502.
108. **A. Koti, M. Krishna, M. Periasamy.** 2001, J. Phys. Chem. Vol 105, pág 1767.
109. **N.Bajales, E.C.Goldberg and J.Ferrón.** 2007, Phys. Rev. B. Vol 76, pág. 245431

Anexo: Método de Análisis de Factores

El análisis de factores (FA) es una técnica matemática utilizada para resolver problemas multidimensionales. Se originó como una herramienta de la psicología, aplicándose posteriormente a otras disciplinas tales como: economía, medicina, etc. Actualmente se utiliza en forma satisfactoria como complemento de diferentes técnicas de análisis (resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas, espectroscopia Raman, cromatografía), incluyendo AES.

En este anexo se presentan los fundamentos del método FA, el cual consta de dos partes, análisis de componentes principales (PCA) y transformación al blanco, los cuales son aplicados para el tratamiento de los espectros obtenidos con espectroscopia Auger.

Criterios de análisis de factores.

La hipótesis básica de (FA) consiste en expresar los datos, que en nuestro caso son los espectros de emisión de electrones, como combinación lineal de factores linealmente independientes.

Los datos se ordenan en una matriz [D] de orden $r \times c$, donde r y c son el número de filas y de columnas, respectivamente. Cada columna está constituida por un espectro Auger y cada fila representa un determinado canal de energía.

$$1 \quad [D] = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & \dots & d_{1c} \\ d_{21} & d_{22} & \dots & d_{2c} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ d_{r1} & d_{r2} & \dots & d_{rc} \end{pmatrix}$$

El objetivo de esta técnica es encontrar un grupo mínimo de espectros independientes que, mediante una combinación lineal, generen cualquier espectro experimental del conjunto de datos. En términos matemáticos, consiste en la descomposición de la matriz [D] en el producto de dos matrices [R] y [C], tal que:

$$2 \quad [D] = [R][C]$$

donde [R], llamada matriz fila, es una matriz de orden $r \times n$ cuyas columnas están formadas por los espectros de cada uno de los componentes independientes y [C], llamada matriz columna, es de orden

$n \times c$ y sus filas contienen los pesos de cada uno de los componentes independientes en los espectros experimentales, siendo n el número de factores linealmente independientes.

Etapas del análisis de factores

La aplicación de FA a la Espectroscopia de electrones secundarios (SEE) involucra las siguientes etapas:

- Preparación de la matriz de datos $[D]$: para esto se debe definir el rango de energías de interés en los espectros experimentales y normalizar el número de canales.
- Análisis de componentes principales: consiste en descomponer $[D]$ en el producto de dos matrices $[R']$ y $[C']$

$$3 \quad [D] = [R'] [C']$$

Esta primera descomposición es sólo una de las múltiples soluciones matemáticas posibles y por ello $[R']$ y $[C']$ carecen de significado físico. Se las denomina matrices abstractas. El Análisis de Componentes Principales es la técnica empleada para calcular las matrices abstractas y determinar el número de factores linealmente independientes

- Transformación al blanco: permite encontrar una matriz $[T]$ tal que:

$$4 \quad [R] = [R'] [T] \quad \text{y} \quad [C] = [T^{-1}] [C']$$

de modo que a partir de una solución abstracta se obtiene una solución con significado físico.

Procedimiento matemático.

Consta de dos etapas:

- Análisis de Componentes Principales
- Transformación al Blanco.

Análisis de componentes principales.

Obtener el número de factores linealmente independientes de la matriz de datos $[D]$ es equivalente a encontrar su rango. Pero para ello no se trabaja directamente con $[D]$, sino con la matriz de covarianza (Z)

$$5 \quad [Z] = [D]^T [D]$$

Definiendo $[Z]$ de esta manera, su rango es igual al de la matriz $[D]$.

Si los espectros no poseen error experimental, la determinación del número de componentes independientes se reduce a identificar el número de autovalores no nulos de $[Z]$. La matriz $[Z]$ se diagonaliza encontrando una matriz $[Q]$, de modo que

$$6 \quad [Q]^{-1}[Z][Q] = [\lambda_j \delta_{jk}] = [\Lambda]$$

siendo δ_{jk} la delta de Kronecker y $[\Lambda]$ la matriz diagonal que tiene por elementos a los autovalores λ_j , asociados al autovector Q_j tal que

$$7 \quad [Z] Q_j = \lambda_j Q_j$$

donde Q_j es la j -ésima columna de $[Q]$. Estas columnas, al ser autovectores de una matriz simétrica forman un sistema de vectores ortogonales, el cual es normalizado para formar un sistema ortonormal. De este modo

$$8 \quad [Q]^{-1} = [Q]^T$$

Reemplazando la ecuación e en el primer miembro de la ecuación f, y utilizando h se tiene

$$9 \quad [Q]^{-1}[Z][Q] = [Q]^{-1}[D]^T [D] [Q] = [U]^T [U] = [\lambda_j \delta_{jk}]$$

donde definimos a

$$10 \quad [U] = [D][Q]$$

o bien teniendo en cuenta 8

$$11 \quad [U] = [U][Q]^T$$

Hemos logrado de esta forma una descomposición de la matriz de datos $[D]$, donde podemos asociar comparando 11 con 3

$$12 \quad [C'] = [Q]^T$$

$$13 \quad [R'] = [U] = [D][Q]$$

En el caso de trabajar con espectros libres de error experimental, existe un número

$n \leq c$ de autovalores de $[Z]$ distintos de cero. “ n ” indica el número de factores linealmente independientes del sistema. En el caso real el ruido siempre está presente y todos los autovalores son distintos de cero. El problema, entonces, es reproducir la matriz de datos dentro del error experimental, con el mínimo número de autovectores.

Para obtener el número de factores linealmente independientes del sistema primero debemos determinar el error experimental. Para ello se toma una serie de espectros donde se conoce que existe

sólo una componente, y se calcula el error cometido al tratar de reproducir la matriz de datos [DE] con un solo factor (j=1). Este error es el error experimental (EE) y se define como:

$$14 \quad EE = \frac{\left(\sum_{i=1}^r \sum_{k=1}^c (d_{ik}^{(E)} - r_{i1} c_{1k})^2 \right)^{1/2}}{\sqrt{rxc}}$$

donde $d_{ik}^{(E)}$, r'_{ik} y c'_{ik} son elementos de las matrices $[D_E]$, $[R'_E]$ y $[C'_E]$ respectivamente.

Posteriormente se construye la matriz de datos [D], formada por espectros obtenidos a lo largo de un determinado proceso, con diferentes grados de aproximación utilizando un número creciente de autovalores j

$$15 \quad [D^{(j)}] = [R^{(j)}][C^{(j)}]$$

calculando para cada conjunto j(1, 2, ..., n) el error cometido al reproducir la matriz de datos

$$16 \quad \xi = \frac{\left(\sum_{i=1}^r \sum_{k=1}^c (d_{ik} - d_{ik}^j)^2 \right)^{1/2}}{\sqrt{rxc}}$$

Donde

$$d_{ik} = \sum_{l=1}^n r_{il} c_{lk} \quad d_{ik}^j = \sum_{l=1}^j r_{il} c_{lk}$$

El menor valor de j que satisface $\xi \leq EE$ representa el número de factores linealmente independientes. Si n es el mínimo número de autovectores empleados para reproducir los datos dentro del error experimental, se tiene

$$18 \quad \begin{pmatrix} C'_1 \\ C'_2 \\ \vdots \\ C'_j \\ \vdots \\ C'_n \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} R'_1, R'_2, \dots, R'_n \end{pmatrix} = [D'] \approx [D]$$

donde [D'] es la matriz de datos reconstruida con n autovectores.

Transformación al blanco

Una vez obtenida una de las posibles descomposiciones de la matriz de datos [D] en el producto de las matrices abstractas [R'] y [C'], el siguiente paso consiste en encontrar una transformación que permita obtener [D] como el producto de dos matrices con significado físico, donde una de ellas contenga los espectros de las componentes independientes y la otra los pesos de las mismas en cada espectro experimental. Es decir, encontrar una transformación T tal que

$$[D] \approx [D'] = [R'] [T] [T]^{-1} [C'] = \begin{bmatrix} \bar{R} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{C} \end{bmatrix} \quad 19$$

donde $\begin{bmatrix} \bar{R} \end{bmatrix}$ y $\begin{bmatrix} \bar{C} \end{bmatrix}$ son las matrices fila y columna transformadas respectivamente.

Existen diferentes métodos para obtener esta transformación. Uno de los más usados en física y química es el conocido como Transformación al blanco (TT). Éste consiste en la búsqueda de un conjunto de vectores de transformación basados en el método de cuadrados mínimos. Para encontrar [T] se necesita información adicional tal como la concentración de n-1 componentes en al menos una etapa del proceso a estudiar. Esto permite identificar las n componentes independientes y sus pesos correspondientes en cada espectro experimental. Si las componentes aparecen en forma secuencial, la TT se puede aplicar a zonas donde solamente coexistan dos de ellas. Luego se amplía la zona de análisis para permitir la inclusión de una nueva componente, y continuando de ésta manera se pueden obtener todas las componentes a lo largo del proceso. De acuerdo con 19, la l-ésima columna de la matriz fila transformada \bar{R}_l , se obtiene premultiplicando la l-ésima columna de la matriz de transformación T1 por la matriz abstracta $\begin{bmatrix} \bar{R} \end{bmatrix}$, tal que

$$20 \quad \bar{R}_l = \begin{bmatrix} \bar{R} \end{bmatrix} T_l$$

Donde \bar{R}' se denomina vector de predicción y T/ es el vector de transformación asociado.

Para obtener el vector de transformación T, más adecuado, se lleva a cabo un proceso de mínimos cuadrados, que minimiza la desviación entre un vector de prueba \tilde{R}_l y el vector de predicción \bar{R}_l . A este proceso se lo denomina convergencia hacia el blanco. De acuerdo con 20, el elemento r_{l1} de

$\begin{bmatrix} \bar{R} \end{bmatrix}$ resulta del producto escalar

$$21 \quad \overline{r_{il}} = R'_i \cdot T_1 = \sum_{j=1}^n r'_{ij} t_{jl}$$

donde r'_{ij} es el elemento j de la i -ésima fila R'_i de $[R']$ y t_{ij} el elemento j del vector T_1 . La suma de 21 se extiende a las n componentes linealmente independientes. Cada elemento r_{ij} del vector de predicción se puede comparar con el correspondiente elemento del vector prueba \tilde{r}_{ij} de modo que

$$22 \quad \Delta r_{il} = \overline{r_{il}} - \tilde{r}_{il} = r'_{i1} t_{1l} + \dots + r'_{i2} t_{2l} + \dots + r'_{in} t_{nl} - \tilde{r}_{il}$$

para encontrar el mejor T_1 , se minimiza la desviación entre el vector de prueba y el vector de predicción haciendo que la suma de la derivada del cuadrado de la diferencia dada por 22, sea igual a cero. De este modo se llega al siguiente sistema de ecuaciones

$$\sum_{i=1}^r \frac{d(\Delta r_{il})^2}{dt_{1l}} = 0 = t_{1l} \sum_i r_{i1}^2 + t_{2l} \sum_i r'_{i1} r'_{i2} + \dots + t_{nl} \sum_i r'_{i1} r'_{in} - \sum_i r'_{i1} \tilde{r}'_{il}$$

$$\sum_{i=1}^r \frac{d(\Delta r_{il})^2}{dt_{2l}} = 0 \qquad \sum_{i=1}^r \frac{d(\Delta r_{il})^2}{dt_{nl}} = 0 \qquad 23$$

Reescribiendo 23 se tiene

$$24 \quad \begin{aligned} \sum_i r'_{i1} \tilde{r}'_{il} &= \sum_j t_{jl} \sum_i r'_{i1} r'_{ij} \\ \sum_i r'_{i2} \tilde{r}'_{il} &= \sum_j t_{jl} \sum_i r'_{i2} r'_{ij} \\ \sum_i r'_{in} \tilde{r}'_{il} &= \sum_j t_{jl} \sum_i r'_{in} r'_{ij} \end{aligned}$$

Para expresar estas ecuaciones en forma matricial se definen los vectores

$$25 \quad A_1 = \begin{pmatrix} \sum_i r'_{i1} \tilde{r}'_{il} \\ \sum_i r'_{i2} \tilde{r}'_{il} \\ \dots \\ \sum_i r'_{in} \tilde{r}'_{il} \end{pmatrix} \qquad 26 \quad T_1 = \begin{pmatrix} t_{1l} \\ t_{2l} \\ \dots \\ t_{nl} \end{pmatrix}$$

Y la matriz

$$27 \quad [B] = \begin{pmatrix} \sum_i r_{i1}'^2 & \sum_i r_{i1}'^2 r_{i2}' & \dots & \sum_i r_{i1}'^2 r_{in}' \\ \sum_i r_{i1}'^2 r_{i2}' & \sum_i r_{i2}'^2 & \dots & \sum_i r_{i2}'^2 r_{ij}' \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum_i r_{i1}'^2 r_{in}' & \sum_i r_{i2}'^2 r_{in}' & \dots & \sum_i r_{in}'^2 \end{pmatrix}$$

En notación matricial las ecuaciones 24 quedan

$$28 \quad A_1 = [B]T_1$$

Multiplicando ambos lados de 28 por $[B]^{-1}$, se obtiene

$$29 \quad T_1 = [B]^{-1} A_1$$

A partir de las ecuaciones 9, 13 y 27 se observa que

$$30 \quad [B] = [R']^T [R'] = [\Lambda]$$

Donde $[\Lambda]$ es la matriz diagonal compuesta por autovalores principales de $[Z]$. Más aún, examinando 25 se llega a que

$$31 \quad A_1 = [R']^T R_1$$

donde R_1 es el vector de prueba. Reemplazando 30 y 31 en 28 se llega a la siguiente expresión para el vector de transformación

$$32 \quad T_1 = [A]^{-1} [R']^T R_1$$

El método de mínimos cuadrados desarrollado es válido aún cuando no se conozcan algunas de las componentes r_{ij} del vector de prueba. En este caso, deben eliminarse los términos apropiados de las sumatorias de 25 que se utilizan a través de 29. El vector T_1 debe calcularse con 29 puesto que la ecuación 4.32 ya no es válida. Con las modificaciones realizadas se puede calcular R_1 con 20 y comparar los resultados con R_1 .

Este procedimiento tiene la ventaja que mediante la ecuación 20 se generan automáticamente todos los valores r_{ij} para cada proposición de blancos. Existe una importante restricción para el vector de prueba. El número de blancos dados, debe ser por lo menos igual al número de factores linealmente independientes, valor conocido de la etapa PCA.

Métodos para determinar el número de factores.

La determinación del número de factores linealmente independientes en el PCA se dificulta por la presencia de error experimental en las mediciones. Las técnicas desarrolladas para solucionar este problema pueden clasificarse en dos categorías, según se tenga en cuenta el error experimental.

De estas dos categorías explicaremos la que tiene en cuenta el error experimental, debido que es el que nos interesa por haber sido utilizado en este trabajo y dentro de ello especialmente el Método Secuencial.

Métodos que incluyen el error experimental

Error Real (RE)

Cuando se conoce el Error Experimental (EE), el método principal para la determinación del número de factores linealmente independientes es el Error Real (RE), definido como el error que se comete al reproducir la matriz de datos [D] con n factores independientes. Este se calcula de la siguiente manera:

$$33 \quad RE = \left(\frac{\sum_{j=n+1}^c \lambda_j}{r(c-n)} \right)^{1/2}$$

donde λ_j son autovalores de la matriz de covariancia, c es el número de columnas y r el número de filas de la matriz de datos [D]. El proceso comienza con el cálculo del RE en base a un único factor ($n=1$). En este caso, el mayor autovalor λ_1 representa el autovalor primario, mientras que los restantes constituyen el conjunto de autovalores secundarios, utilizados en el cálculo del RE. Se compara el RE calculado a partir de 33 con el EE. Si el RE es menor o igual al EE, se ha elegido el número de factores adecuado. En cambio, si RE es mayor que EE, no se ha elegido el número de factores adecuado y es necesario tomar los dos mayores autovalores λ_1 y λ_2 como primarios. Luego, se calcula nuevamente el RE, pero en este caso $n=2$, y se efectúa la comparación. Si el RE es mayor al EE, se repite el proceso asumiendo los tres mayores autovalores como autovalores primarios y así sucesivamente hasta que se cumpla que RE es menor o igual al EE. El último n utilizado en el cálculo es el número de factores independientes del sistema.

Método Secuencial (MS)

Una forma particular de aplicar el método anterior es el llamado Método Secuencial

(SM). El mismo consiste en fijar el número de factores (1, 2,..., n) y estudiar, para cada uno de ellos, la evolución del RE al ir incorporando espectros a la matriz de datos [D]. Según la ecuación 33 para cada factor se tiene:

$$34 \quad RE(1) = \left(\frac{\sum_{j=2}^c \lambda_j}{r(c-n)} \right)^{1/2} \quad RE(n) = \left(\frac{\sum_{j=n+1}^c \lambda_j}{r(c-n)} \right)^{1/2}$$

donde n indica el número de factores, r el número de canales de energía y c el número de espectros que se van incorporando a la matriz de datos. Se observa la evolución del RE como un factor (n=1). Si ésta supera al EE, surge la necesidad de incorporar un nuevo factor para obtener una reproducción correcta. A continuación, es necesario observar el comportamiento de la evolución del RE con dos factores (n=2). Si ésta supera nuevamente al EE, es necesario un tercer factor y así sucesivamente. El número de factores linealmente independientes del sistema es el correspondiente al último n utilizado. Este método permite además determinar el momento a partir del cual se generan nuevos compuestos independientes, siempre que estos aparezcan en forma secuencial, caso contrario el SM no puede aplicarse

Agradecimientos

Gracias a todo el Pueblo Argentino por haber financiado este trabajo de tesis doctoral (y a la Agencia Nacional para el desarrollo científico y tecnológico y a CONICET por haber administrado tal financiación), gracias también a la Universidad Nacional Argentina (en general) que me permitió llegar hasta aquí y me dio la oportunidad de hacer esta contribución ínfima al conocimiento humano.

En particular temo no poder transmitir en estas líneas de manera lo suficientemente descriptiva mi agradecimiento al maravilloso grupo humano que conocí en Santa Fe y que de una manera u otra me brindaron el apoyo necesario para llevar a cabo este trabajo de tesis.

En primer lugar quisiera agradecer mis dos directores, los doctores Roberto R. Koropeccki y Julio Ferrón (co director en los papeles) por el magnífico trabajo de guía que hicieron conmigo, a veces tirando y otras empujando, para conducirme por los caminos de la física de superficies y la de los semiconductores. A la perseverancia y paciencia de la que desconozco límites, y sobre todo a la admirable inteligencia de ambos (que seguramente no estaba en su máximo cuando aceptaron dirigirme).

También estoy agradecido con el Dr Ricardo Vidal por haberme dado la oportunidad inicial con la que todo esto comenzó, por haberme guiado en el aprendizaje. Al Dr. Mario C Passeggi G. (h), quien me brindo apoyo continuo y me enseñó el valor del empeño y aunque jamás logro inculcarme el del orden, me brindo su amistad desde el día -1 de trabajo.

Quisiera agradecer la gente que estuvo ahí al principio de las cosas y que llenó en gran parte del ultra alto vacío que había en mi conocimiento acerca de cuestiones experimentales. A la Dr. Silvia Montoro por su didáctica, humildad y sobre todo por su capacidad, desarrollada con los años, para no ofenderse por mi falta de orden. A la Dr. Noelia Bajales que me transmitió su experiencia experimental y que con muy buena voluntad me lleno de información, no toda necesaria, pero toda la necesaria, invaluablemente útil :). Al futuro Dr Leandro Acquaroli (huge) que con un entusiasmo proporcional a su tamaño me transmitió su experiencia práctica en asuntos relacionados con el mundo nanoporoso. Y hablando de experimental, gracias a los señores con todas las letras Guido Ansaldi y Ramon Saavedra que con su pericia e imaginación me ayudaron a resolver los numerosos problemas mecanicos que surgieron día a día (literalmente). Hay que reconocer también a los electrónicos Juan Carlos Machado, Flecha, Nino, Pachi, Elvio, Fabian que con gran profesionalismo y excesiva carga de trabajo, siempre (aunque con alguna dilación) estuvieron para ayudarme con el arte/ciencia de hacer pasar los electrones por donde uno quiere que pasen.

Me resta agradecer a los amigos: A la ya seguramente Dr. Lucila Josefina Cristina Muñoz con la que compartimos 5 años de convivencia laboral y que absorbió gran parte de las fluctuaciones en mi estado de ánimo, gracias por todo Lu. Al Dr. Juan Carlos Moreno Lopez que con su idealismo pseudo hippie caribeño de la nueva era y socialista del siglo XXI intentó, con algún éxito, hacerme ver el mundo de una manera distinta y al que lamento, en alguna medida, haber arrastrado al pragmatismo y por qué no al pesimismo cínico. Con ellos y con el Dr. Marcelo Ariel Romero, un enorme y muy completo ser humano cuyo valor destacan ya tantas dedicatorias, hemos hablado un par de veces sobre la vida y sobre tantas otras cosas “que así nomas son...”

Cuando uno viene de afuera y encuentra mucha gente en las mismas condiciones es probable que aprenda mucho acerca del color humano que enriquece las latitudes del continente, lo que no es tan probable es que la afinidad junte un grupo humano y lo convierta en una roca sobre la que apoyarse en los momentos difíciles y eso hay que agradecerlo siempre. Gracias Dr Eduardo Garau, por compartir conmigo no solo estos 5 años de experiencias sino también por tus valiosas enseñanzas. Gracias Marisa, Mariana, Sol, Eugenia por ser tan ácidas, asombrosas, diosas, y simplemente por vivir todo el

año en primavera. Gracias a todos por su contención, su amistad y ayuda constante a sobrellevar la carga de estar lejos de mi Salta.

Ma, Pa, Gon y Noe: gracias por todo su sacrificio y su amor. Finalmente Gracias Augus por haber venido a compartir tu vida con nosotros.