

Hidrodinámica inducida por stress producido mediante irradiación iónica en materiales amorfizables: Dinámica Molecular y Teoría

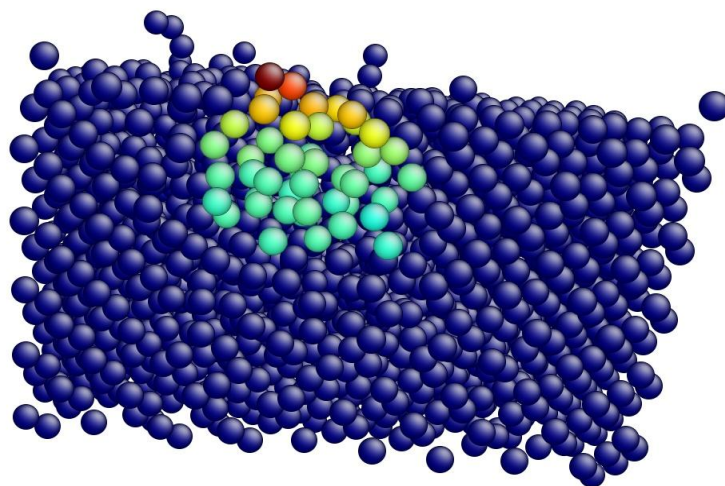
Autora: Ana Moreno Barrado

Director: Mario Castro Ponce



Instituto de Investigación Tecnológica

Universidad Pontificia Comillas

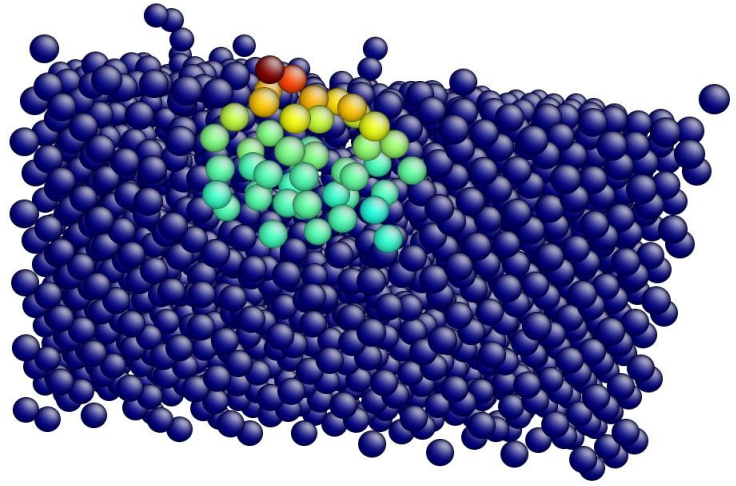


Índice general

1	Introducción y motivación	9
1.1	Introducción y motivación de esta tesis	9
2	Estado del arte	15
2.1	Introducción	15
2.2	Resultados experimentales	17
2.2.1	Patrones limpios de impurezas	17
2.2.2	Patrones con incorporación de impurezas	38
2.3	Revisión de los diferentes métodos de modelización del IBS	45
2.3.1	Primeras teorías de nanoestructuración de superficies mediante IBS	45
2.3.2	Hidrodinámica inducida por el <i>stress</i> en blancos de silicio irradiados	46
2.4	Dinámica Molecular	52
2.4.1	Mecanismos físicos participantes en IBS	53
2.4.2	Revisión los métodos de simulación numéricos para IBS	58
2.4.3	Trayectoria histórica de los resultados de las simulaciones	59
2.5	Conclusiones del capítulo	65

3	Objetivos y metodología	67
3.1	Objetivos de esta tesis	67
3.2	Revisión de la metodología utilizada en este trabajo	68
4	Dinámica Molecular	71
4.1	Simulaciones por Dinámica Molecular	71
4.1.1	El método de Simulación	76
4.2	Resultados	86
4.2.1	Hipótesis microscópicas extraídas de la Dinámica Molecular	86
4.2.2	El papel de la intercara amorfo-cristalina	87
4.3	Conclusiones del capítulo	94
5	Modelo Continuo	95
5.1	La aproximación multi-escala	96
5.1.1	Breve resumen de MD y experimentos	97
5.1.2	Modelado continuo tipo Navier-Stokes	98
5.2	Análisis del modelo continuo	103
5.2.1	Solución plana	103
5.2.2	Corrección de primer orden y relación de dispersión	104
5.2.3	Resultados del análisis de estabilidad lineal	106
5.3	Comparación con los experimentos y discusión	111
5.3.1	Rugosidad y longitud de onda del patrón	111
5.3.2	Velocidad del ripple	114
5.4	Conclusiones de capítulo	116
6	Líneas abiertas	119
6.1	Trabajo futuro y líneas de investigación abiertas	119

7	Contribuciones	121
7.1	Principales contribuciones de esta tesis	121
7.2	Artículos	122
7.3	Conferencias	122
A	Abreviaturas	125
B	Potenciales Interatómicos	127
B.1	Stillinger-Weber	127
B.2	Tersoff	127
B.3	Tersoff/ZBL	128
C	Códigos	131
C.1	Script de equilibrado en LAMMPS	131
C.2	Ejemplo de un impacto en LAMMPS	133
C.3	Ejemplo de <i>script</i> de la shell (bash)	135
D	Método de frenado	137
E	Métodos experimentales ICMM	141
E.1	Preparación de las muestras	141
E.2	Análisis de las muestras	142



Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Mario Castro, mi director de tesis y Maestro Padawan, todo el trabajo, dedicación y confianza depositada en mí. No ha sido fácil, pero ha merecido la pena.

También quiero agradecer todo el trabajo de nuestros colaboradores. Como buenos físicos, divididos en dos bandas en apariencia irreconciliables pero en la práctica inseparables. En el bando teórico, Javi y Rodolfo con sus kernels. En el experimental, Andrés, Raúl y Luís aportando “realidad”. Muchas gracias a todos.

Además, a las personas que trabajaron conmigo durante mi estancia en Kaiserslautern. Prof. Herbert M. Urbassek y Dr. Christian Anders por sus maravillosas simulaciones. A la Dra. Emilia Sak-Saraccino por su amistad y por Sophia.

Nada de esto habría sido posible sin el entorno de trabajo en el que estuve durante toda la tesis. Muchísimas gracias a todo el IIT por la ayuda, el apoyo y los amigos. He aprendido mucho.

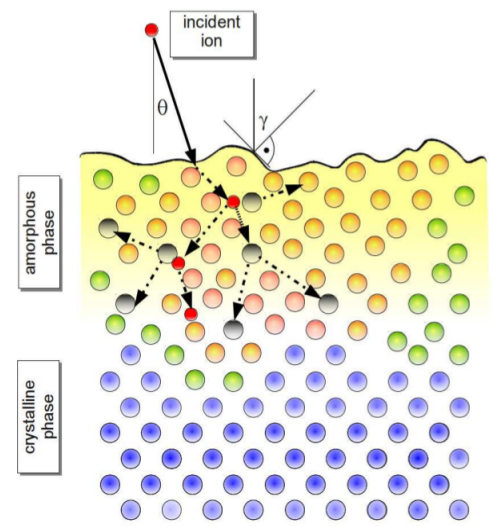
Gracias a todos los compañeros del máster de la UAM. Fue divertido.

A mis amigos por soportar e impulsar la escritura de esta tesis. A los que me han enseñado a programar, a los que me han ayudado con papers, ecuaciones y correcciones. Sois mi wikipedia.

A los que me han visitado, estuviera donde estuviera mi casa. Y a todos los que habéis hecho que Madrid sea mi hogar. Os quiero.

A Carles, porque apareciste en el momento clave, la última etapa de esta tesis. Eres muy valiente. Has perdido la mesa del salón, la tele como segundo monitor y la calma. Tu gesta será recordada.

Y por último, a mi familia. No hay apartado de agradecimientos en el que pueda escribir todo lo que os debo. Ya lo sabéis. Sois mis pilares y mi salvavidas. Esta tesis es para vosotros.



1 — Introducción y motivación

1.1 Introducción y motivación de esta tesis

La erosión mediante haces de iones (comúnmente conocida como *Ion Beam Sputtering*, IBS) es un fenómeno que se produce cuando se bombardea un material con iones a energías al menos un orden de magnitud superior a las energías características de enlace que cohesionan el material (del orden del electronvoltio, eV).

En 1962, Navez, Sella y Chaperot [137] intentaron pulir una superficie de vidrio irradiándola con aire ionizado. Al hacerlo observaron que a pesar de que la superficie aparentemente permanecía plana, al utilizar el microscopio se revelaba una estructura organizada de *ripples*¹ semejantes a las dunas generadas por el viento en un desierto (ver Fig. 1.1).

Desde los primeros experimentos en los que se analizó la influencia del haz de iones en la reorganización de la superficie (a partir del trabajo pionero de Navez [137]), muchos autores han trabajado con diferentes materiales y energías, típicamente en el rango que va desde los 100 eV (bajas energías) hasta los 80 – 100 keV (energía media).

A pesar de que el observable más estudiado es la tasa de erosión (en inglés, *sputtering yield*) la cual mide, estadísticamente, cuántos átomos se eliminan del blanco por cada ion incidente, Navez *et al.* reconocieron que la parte más interesante del experimento

¹En esta tesis utilizaremos la palabra inglesa por no tener una traducción tan específica en castellano (ondulaciones o rizos, por ejemplo).

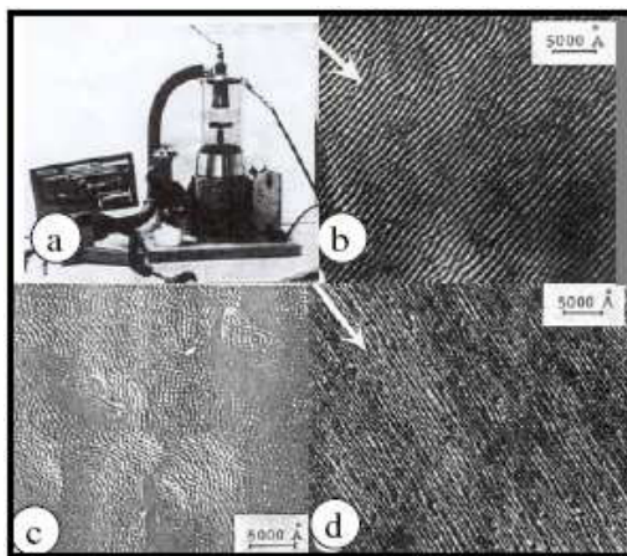


Figura 1.1: Experimento original de Navez, Sella y Chaperot (1962) [137] (a) Montaje experimental: aire ionizado (a 4 keV) impacta sobre una superficie de vidrio, a diferentes ángulos de incidencia. (b) $\theta = 30^\circ$. (c) Incidencia normal ($\theta = 0^\circ$). (d) $\theta = 80^\circ$. Adaptado de [191].

era la aparición de estructuras inducidas por la irradiación. También, el hecho de que diferentes ángulos de irradiación podían producir morfologías de manera análoga a lo que ocurre en la naturaleza (Fig. 1.2).

La erosión de sólidos mediante irradiación con haces de iones, (en inglés *ion-beam sputtering* o IBS) fue postulada por Taniguchi como la técnica más prometedora hasta la fecha para nanoestructurar superficies de un amplio rango de materiales. Irónicamente, a pesar de que las predicciones contenidas en el trabajo de Taniguchi se han cumplido, incluyendo la propia creación de la palabra “Nanotecnología”, y a pesar del grado de control empírico que se tiene de esta técnica, no se ha alcanzado todavía la comprensión fundamental del fenómeno. Se observa que las morfologías se forman y auto-organizan espontáneamente en respuesta a la irradiación y, como resultado, emergen grupos ordenados de características nanoscópicas [43, 134, 171] tales como *ripples* o pequeñas protuberancias (denominadas *dots* en inglés).

Debido a que las características de estas estructuras comprenden desde unos pocos hasta los cientos de nanómetros, tienen un interés potencial para las aplicaciones tec-

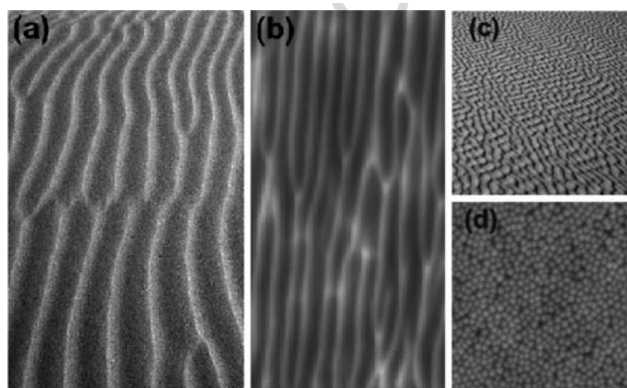


Figura 1.2: (a) Ondas en una duna de arena en Marruecos. Fotografía cortesía de J. Rodríguez y E. Blesa. (b) $3.7 \times 6.7 \mu\text{m}^2$ vista desde arriba de una imagen tomada por microscopía de fuerzas atómicas (AFM por su acrónimo en inglés) de una superficie de Si inmersa en un plasma de Ar. (c) Estructuras isotropas en el desierto. (d) Vista de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ desde arriba de una imagen tomada por AFM de una superficie de GaSb irradiada con iones de Ar^+ a 700 eV bajo incidencia normal. Adaptada de la Ref. [134].

nológicas a causa de sus propiedades electrónicas, magnéticas u ópticas. Actualmente, el proceso se puede reproducir en diferentes materiales, amorfos o cristalinos, en tan solo unos pocos minutos y en áreas que pueden llegar a tener unos cuantos milímetros cuadrados. La diversidad de materiales en los que se ha experimentado y la similaridad entre las morfologías obtenidas sugiere algún tipo de universalidad. Más aún, la técnica permite una gran variedad de nanoestructuras inducidas simplemente cambiando unos sencillos parámetros de irradiación tales como son la energía de los iones, la dosis, la temperatura del sustrato o la geometría de incidencia del haz.

Por todo lo anteriormente comentado, la erosión de sólidos mediante IBS constituye una versátil, barata y rápida técnica para crear nanopatrones en superficies. En particular, presenta bastantes ventajas frente a las demás técnicas existentes para la creación de nanopatrones como podrían ser la litografía o las técnicas basadas en SPM (Scanning Probe Microscopy). Estas ventajas consisten en una mayor resolución y el acceso a crear nanoestructuras en áreas mayores que el resto de técnicas. Con respecto a otros tipos de técnicas como podrían ser las de tipo crecimiento de heteroestructuras sobre semiconductores, las técnicas de IBS tienen la ventaja de que no requieren condiciones

de ultra-alto vacío, abaratando los costes y complejidad de producción.

El problema es que, con el fin de que se convierta finalmente en una técnica de creación de nanopatrones a la altura de las expectativas [179], es necesario un control preciso sobre el tamaño, la forma, la cristalinidad y la composición de las nanoestructuras producidas.

Sin embargo, esto ha resultado ser bastante difícil de alcanzar, ya que exige un conocimiento profundo de los principales mecanismos físicos que gobiernan un fenómeno que, aunque parece simple, surge como la interacción de una serie de procesos multi-escala. La principal y más sistemática explicación que se ha realizado sobre la física de la irradiación bajo estas condiciones se la debemos a Sigmund [169, 168, 172] el cuál desarrolló una teoría cinética para las colisiones ión-materia, el depósito de energía y la reagrupación de estructuras.

Basándose en los trabajos teóricos de Sigmund [169], Bradley y Harper (BH) [23] establecieron un marco teórico en el que la dependencia de la tasa de erosión con el ángulo local de incidencia entre la superficie del blanco y el haz son suficientes para explicar el origen de los nano-patrones que se forman tras una exposición prolongada del haz.

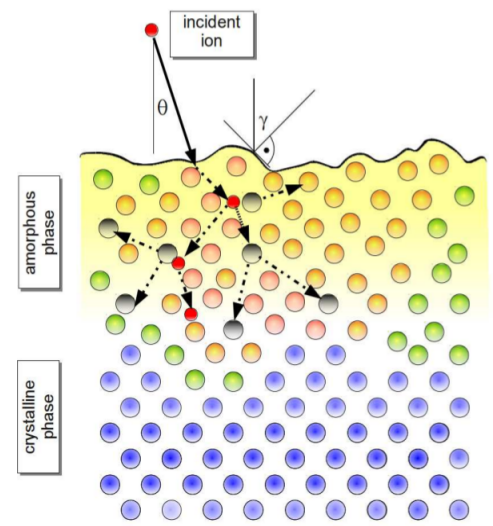
Mientras que este paradigma ha permanecido válido durante dos décadas, algunos experimentos de la primera década del siglo XXI han cuestionado su validez general para materiales monocomponentes amorfizables (típicamente, semiconductores). Estos experimentos fueron realizados sobre silicio en condiciones de limpieza (luego explicaremos en qué consiste esta limpieza), demostrando así que la presencia incontrolada de impurezas cambiaría radicalmente el patrón emergente.

Tal y como discutiremos más adelante, la aproximación teórica de este problema tiene dos vertientes. Por un lado tenemos las simulaciones atomísticas (basadas en Dinámica Molecular o en modelos de Montecarlo) y por el otro lado tenemos las teorías continuas. Las primeras aportan predicciones cuantitativas pero están limitadas en el tiempo y en tamaño. Las segundas, por el contrario, son capaces de aportar una descripción de la superficie (evolución, formación de patrones, etc) pero sus parámetros no pueden ser fácilmente extraíbles a partir de los mecanismos que operan a escala microscópica.

El silicio ha jugado un papel fundamental en nuestra comprensión de la creación de

nanoestructuras mediante IBS. Ésto se debe naturalmente a sus bien conocidas ventajas con respecto a su integración en [15] microelectrónica, electro-óptica, electroquímica, electromecánica, sensores, y dispositivos láser [155, 195, 70], y a las interesantes propiedades del silicio nanoestructurado [105]. Por ejemplo, estructuras de pocas dimensiones de Si como los nanohilos presentan un gran número de propiedades estructurales, electrónicas y de transporte que son muy prometedoras [163]. Así, el silicio parece ser un perfecto candidato para albergar toda una nueva generación de dispositivos basados en las propiedades cuánticas de la carga y del espín [203]. Desde un punto de vista práctico, el silicio es un material monoelemental ampliamente disponible y que puede ser manufacturado de una manera bastante sencilla. Todo esto hace del silicio el sistema más simple en el cual poder estudiar con claridad todos los procesos físicos relevantes que se van a dar mediante la irradiación por IBS. Además, para el tipo de irradiación que consideramos aquí, la cual corresponde a iones cargados individualmente con energía cinética en el rango de 0,5 a 100 keV, el silicio es un buen representante de los materiales amorfos o de los semiconductores que se amorfizan mediante irradiación [69]. Desde el punto de vista del desarrollo de modelos continuos, este hecho contribuye a la simplificación, mientras que la gran cantidad de información disponible también contribuye a la descripción atomística.

Es en este marco en el que se justifica la necesidad de trabajo teórico adicional con el fin de clarificar los principales mecanismos que participan en la formación de patrones mediante IBS en silicio. De esta manera se podrá cumplir la promesa de crear nanopatrones de bajo coste a escala industrial. Es por esto que, la principal motivación de esta tesis es cerrar la brecha que existe entre las simulaciones microscópicas y las teorías macroscópicas mediante métodos multiescala que sirvan de puente entre ambos. En ambos casos (tanto teoría como simulaciones) se ha seguido una estrecha conexión con el trabajo experimental para que en un futuro los resultados se puedan traducir en experimentos que vayan más allá y, posiblemente, puedan llegar a tener una aplicación tecnológica. Con respecto a todo lo citado anteriormente consideramos que el principal mecanismo que explica las observaciones experimentales es el *stress* inducido por los defectos que se crean después de la irradiación, y por tanto es el principal objeto de estudio de esta tesis.



2 — Estado del arte

2.1 Introducción

El *stress* mecánico ha sido reconocido e incluso utilizado como el principal factor responsable de la formación de patrones. Desde las nanoestructuras [178, 6, 102] hasta la formación de dunas de arena [3, 89], multitud de patrones emergen como resultado de la competencia entre el *stress* inducido y el resto de mecanismos de relajación implicados. Para iones rápidos, forman estructuras de decenas de micras debidas a las deformaciones plásticas que produce el conocido como *thermal spike*¹ que produce micro burbujas de material fundido. Sin embargo, para energías comprendidas entre bajas y medias, la irradiación mediante IBS de blancos monoelementales produce patrones de unos pocos nanómetros. En estos casos ha sido descubierto recientemente que es el *stress* y no el *thermal spike* el responsable de la aparición de dichos patrones.

En la mayoría de estos ejemplos, la escala de tiempo de aparición y evolución del patrón está gobernada por la fuerza externa que lo produce. No obstante, en la irradiación por IBS, los eventos inducidos por el haz, tales como la relajación de las cascadas de colisión duran unos pocos picosegundos [69], mientras que el patrón emerge a escalas de segundos [43]. A pesar del intenso estudio que ha merecido esta técnica de nanoestructuración, muchas preguntas básicas permanecen aún abiertas [55]. La resolución de las mismas impactaría en la ciencia de materiales debido al alto

¹Depósito y enfriamiento rápido de energía

potencial que tiene respecto a sus aplicaciones [63] tecnológicas como se mencionó en la introducción. En relación a la física de la materia condensada, este tipo de sistema multiescala [147] desafía nuestras actuales capacidades para entender su comportamiento colectivo [113].

El trabajo en silicio ha enfatizado recientemente [40] diferencias substanciales entre el patrón (*ripples*) generado experimentalmente con un proceso de incidencia no rasante y la teoría clásica de Bradley-Harper (BH)[25]. El mecanismo BH se basa en la competición entre la eyección de partículas (que depende de la curvatura de la zona en la que impacta el ión) y la difusión térmica en la superficie. Mientras que la teoría BH predice formación de *ripples* para cualquier valor del ángulo de incidencia, experimentos con iones de Ar^+ [117, 121, 116, 40] han determinado que existe un valor crítico para el ángulo de incidencia $\theta_c \simeq 45^\circ$, por debajo del cuál la superficie del blanco permanece lisa y a partir del cuál emerge el patrón de *ripples*. De manera similar a una transición de fase continua, la transición morfológica en $\theta = \theta_c$ es de tipo II [54], mientras que la escala de longitud típica, es decir, la longitud de onda del *ripple* λ , diverge como

$$\lambda \sim |\theta - \theta_c|^{-n}, \quad (2.1)$$

con un valor para el exponente crítico $n = 1/2$. De manera destacable, cuando se realiza IBS en presencia de impurezas, o en blancos multicomponentes, el rol de la fases parece que de alguna manera es al contrario, los patrones se forman para ángulos menores que el ángulo crítico $\theta = \theta_c$ apareciendo patrón desde la mismísima incidencia normal, ver Refs. [134, 22, 24], y referencias citadas.

Todas estas características están haciendo que constantemente surjan mejoras de la teoría BH a través de aproximaciones más sofisticadas. Por ejemplo, las llamadas funciones del cráter [147, 84] o las que se enmarcan en hidrodinámica [38, 149, 148], las cuales reproducen la transición del ángulo en $\theta_c = 45^\circ$ y sugieren que este valor es independiente tanto de la energía del haz como del material. Así, trabajos experimentales cuyos valores para θ_c difieren de esos 45° cuestionan las hipótesis físicas bajo las que desarrollan dichos modelos. Por ejemplo, existen experimentos en silicio para los cuales $\theta_c \simeq 60^\circ$ para iones más pesados que el Ar^+ , como podría ser el Xe^+ [80] o el Kr^+ [115]. También se ha dado el caso de $\theta_c \simeq 62^\circ$ para germanio bombardeado con Kr^+ [4,

Sistema	θ_c	Referencia
$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Si}$ (250 eV – 1 keV)	48°	[121, 116]
$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Si}$ (300 eV – 1.1 keV)	$45 - 50^\circ$	[40]
$\text{Kr}^+ \rightarrow \text{Si}$ (2 keV)	60°	[115]
$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Si}$ (500 eV – 1 keV)	46°	[40, 131]
$\text{Xe}^+ \rightarrow \text{Si}$ (500 eV – 1 keV)	58°	[131]
$\text{Kr}^+ \rightarrow \text{Ge}$ (1 keV)	62°	[4]
$\text{Kr}^+ \rightarrow \text{Ge}$ (1.2 keV)	$\leq 65^\circ$	[181]
$\text{Xe}^+ \rightarrow \text{Ge}$ (1.2 keV)	$\leq 70^\circ$	[181]

Cuadro 2.1: Ángulos críticos experimentales para IBS de Si a diferentes energías e iones. En todos los casos $\theta_c \in [45^\circ, 70^\circ]$, consistente con las predicciones de la Eq. (5.49) para un escenario de tipo no-BH, tal y como hemos obtenido en esta tesis mediante simulaciones de Dinámica Molecular. Los experimentos en germanio se dan como referencia y sugiriendo una generalidad para los diferentes materiales amorfizables. [181]. Por tanto, de manera análoga a la temperatura crítica, el valor de θ_c podría no ser universal, en contraste con los exponentes críticos tales como n en la Eq. (2.1). La tabla 2.1 resume éstos y otros resultados experimentales.

2.2 Resultados experimentales

2.2.1 Patrones limpios de impurezas

Tal y como se ha mencionado en la introducción, la presencia de impurezas en la generación de patrones mediante IBS en silicio ha sido algo que sólo se ha empezado a tener en cuenta en los últimos años. Este hecho ha motivado la realización de experimentos conocidos como “limpios” en los cuales la presencia de impurezas es prácticamente nula para así poder controlar de manera más precisa la generación de patrones. Para ello, se han realizado experimentos en los cuales se ha prestado especial atención en la desaparición de dichas impurezas, recubriendo incluso los alrededores de la muestra con silicio para estar bien seguros de que no se incorporan elementos extraños a la misma. Más aún, teniendo especial precaución con la influencia de los haces secundarios, como serían los generados por los átomos de silicio eyectados de

dichas coberturas [118]. El trabajo pionero de Madi *et al.* [122, 120, 119, 118] realizado con estos tipos de configuraciones anti impurezas muestra que bajo estas condiciones, para un bombardeo de silicio mediante Ar^+ en el rango de 200 – 1000 eV los patrones solo emergen a partir de un ángulo crítico de incidencia $\theta_c \simeq 48^\circ$. Además, los *ripples* solamente aparecen si el experimento se realiza en las citadas condiciones de “limpieza”. De acuerdo con Navez *et al.* [137], los *ripples* tienen un vector de ondas paralelo a la proyección del haz en el rango $48^\circ - 75^\circ$ [Fig. 2.1(a)] mientras que, para ángulos de incidencia más rasantes, se producen *ripples* perpendiculares [Fig. 2.1(b)]. Estos hechos están reflejados en el diagrama de fases de la [Fig. 2.1(c)] donde, además, podemos ver cómo θ_c es aparentemente independiente de la energía para este rango de energías.

Basándonos en los resultados de la Fig. 2.1, entre toda la extensa literatura sobre el silicio, hemos considerado los trabajos experimentales realizados sin contaminación basándonos en dos premisas: la primera, que el ángulo crítico no fuera cero y la segunda que solo se observaran patrones de *ripples*. De hecho, estudios *in-situ* han demostrado que las superficies de silicio se suavizan cuando se irradian con Ar^+ en el rango de 100 – 500 eV a incidencia normal y condiciones controladas [114, 153]. La ausencia de patrón por debajo de un determinado ángulo de corte ya había sido reportada en algunos primeros trabajos de irradiación [35, 111, 36, 33, 90]. En 2001, Carter [32] también reportó en que no aparecía patrón para el silicio a 10 eV para ningún ángulo de incidencia, lo cuál sugeriría una especie de energía de corte hasta la cuál no aparece patrón, pero ésto ha sido refutado por evidencias experimentales a lo largo de los últimos años. A su vez, Carter también propuso [32] que no debería haber patrón para $\theta < 45^\circ$. También en 2013 [16], se reportó que no existe patrón en las superficies de silicio irradiadas con Ar^+ a 8 keV con un ángulo de incidencia de $\theta = 60^\circ$, lo cual estaría por encima del valor del ángulo crítico. Los autores de este trabajo atribuyen la aparición de *ripples* a los efectos químicos inducidos por la presencia de impurezas.

Como se puede apreciar, la relación entre los diferentes resultados obtenidos a partir de IBS cada vez está más clara. En esta sección intentamos mostrar los estudios sistemáticos más recientes en la irradiación de silicio. Distinguiremos entre estudios realizados a con iones a baja (< 10 keV) y media (10-200 keV) energía. La razón por la cual hacemos esta distinción es simple, los efectos inducidos por los iones en ambos

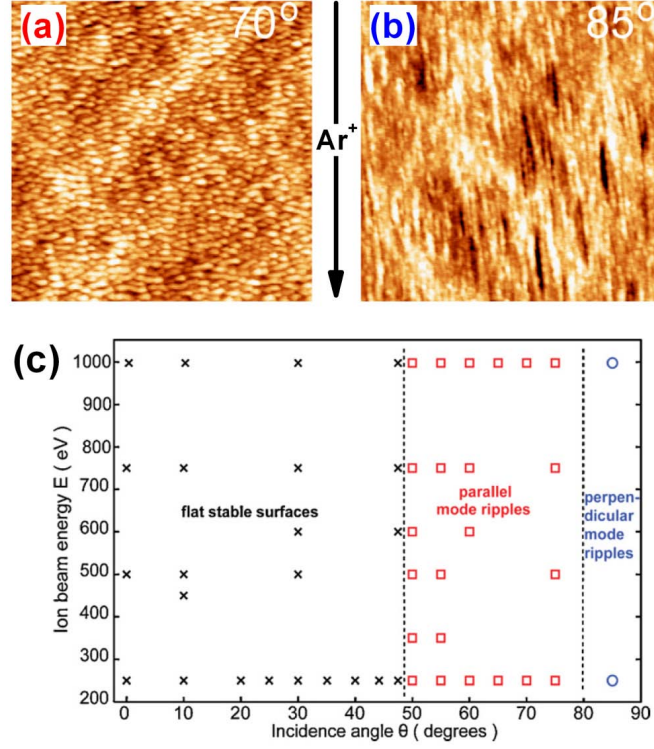


Figura 2.1: Imágenes de AFM correspondientes a blancos de silicio de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ en las que se muestran las morfologías de las superficies de silicio después de una irradiación de Ar^+ a 250 eV para (a) $\theta = 70^\circ$ y (b) $\theta = 80^\circ$. La proyección del haz de iones está indicada por la flecha revelando la formación de *ripples* (a) paralelos y (b) perpendiculares. (c) Diagrama de fases para la formación de patrones en Si(100) por Ar^+ IBS en ausencia de impurezas ni efectos de haces secundarios. Los diferentes símbolos se refieren a las diferentes morfologías : plana ($\times$), *ripples* paralelos ($\square$), y *ripples* perpendiculares ($\circ$). Adaptado de Madi *et al.* [119, 118].

rangos de energía pueden ser diferentes ya que la interacción entre los iones y el sólido así lo son [136]. En particular, los iones a media energía tiene una mayor penetración en el blanco (rango del ion), un mayor daño inducido (amorfización) y una mayor tasa de eyección. En cada caso, daremos los detalles de los experimentos más sistemáticos enfocados en temas como la dinámica del patrón y la dependencia de sus propiedades con la temperatura, el ángulo de incidencia y la energía del ion.

Bajas energías (<10 keV)

En las últimas décadas, se han realizado muchos estudios en silicio en el rango de bajas energías. Toda esta amplia literatura se ha visto propiciada por el fácil acceso a las fuentes de haces de baja energía y su facilidad para utilizarse en muchos de los sistemas de vacío para el análisis de superficies o crecimiento de películas finas. Por el contrario, los estudios a medias energías son más complicados porque requieren costosos dispositivos que no son tan fácilmente accesibles. Para una revisión detallada de la literatura consultar [43, 134]. Aquí nos vamos a centrar en los trabajos realizados a incidencias oblicuas para las cuales la superficie permanece plana hasta un determinado ángulo de incidencia $\theta < \theta_c$ (escenario de tipo no-BH²). Así, todos los patrones descritos en esta sección serán estructuras de *ripples*. Sin embargo, hay algunos casos especiales de *nanoholes* ordenados en silicio que se pueden obtener a niveles bajos de impurezas ver Ref.[11, 10, 9] o en condiciones de “limpieza” [52].

El resto de esta sección está centrado en las estructuras de tipo *ripples* cuyas características dependen de un gran número de parámetros experimentales.

- Dependencia con el ángulo de incidencia del haz:

En este apartado nos centraremos en los trabajos que han tratado de reproducir y extender los resultados de Madi *et al.* [122, 120], y en trabajos previos para posteriormente definir nuestro criterio de “limpieza”. En particular, la existencia de un ángulo crítico distinto de cero tal y como se muestra en la Fig. 2.1, ha sido confirmado por

²A lo largo de toda la tesis vamos a considerar escenario de tipo BH situaciones en las que aparece patrón desde la incidencia normal ($\theta = 0$) y hasta un determinado ángulo crítico θ_c . Por consiguiente, el escenario tipo no-BH se dará en los casos en que no aparece patrón en el rango de ángulos $\theta \in [0, \theta_c]$ y emerge a partir de θ_c (sea cual sea su valor distinto de cero). En el capítulo 5 explicaremos esta terminología.

otros grupos que trabajan en el rango de bajas energías [197, 97, 12, 40]. En general, tal y como se muestra en las imágenes de AFM en la Fig. 2.2, los patrones de *ripples* se observan la mayoría de las veces para $\theta > 50^\circ$ en el caso de bombardeo de superficies con iones de Ar^+ . No obstante, como discutiremos en el siguiente punto, la dinámica de los patrones es más rápida para altos valores de θ . Por lo tanto, la observación de patrones cerca del ángulo de corte requiere tiempos de irradiación mayores que los que están cerca de la incidencia normal.

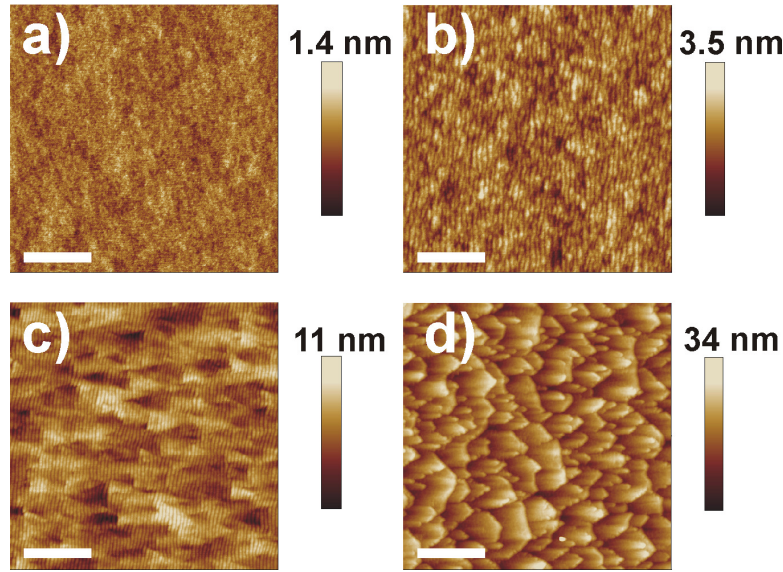


Figura 2.2: Imágenes de AFM para morfologías creadas mediante irradiación con Ar^+ en Si(100). Todas las imágenes están obtenidas a una fluencia constante de 5×10^{17} iones/ cm^2 , un flujo de iones de $0.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$, una energía $E = 700 \text{ eV}$, y para los ángulos de incidencia (a) $\theta = 45^\circ$, (b) $\theta = 55^\circ$, (c) $\theta = 65^\circ$, y (d) $\theta = 75^\circ$. Nótese la ausencia de patrón para $\theta = 45^\circ$ en (a). Tamaño lateral de $2 \mu\text{m}$ para todos los paneles, con los iones viajando de derecha a izquierda en todos los casos; las barras blancas representan 400 nm .

Bajo condiciones de formación de patrón (ángulo de incidencia $\theta > \theta_c$) y partiendo de un blanco plano, en los primeros tiempos de irradiación cada componente de Fourier de la altura del campo de altura de la superficie $h(x, y, t)$ crece exponencialmente con el tiempo siguiendo $h_{\mathbf{q}}(t) \propto \exp(\omega_{\mathbf{q}} t)$, donde $\mathbf{q}$ es el vector de ondas [54]. En general, la tasa de crecimiento $\omega_{\mathbf{q}}$, conocida como *relación de dispersión lineal*, es una función de

q. Nótese que un valor de **q** que haga $\omega_{\mathbf{q}}$ positivo lleva a una amplificación del correspondiente modo de Fourier, lo que se conoce como inestable. Para valores pequeños de fluencia (conocidos como régimen lineal, cuyas razones se explicarán más adelante), la longitud de onda típica del patrón ℓ se transforma en inversamente proporcional a la magnitud del vector de ondas $\mathbf{q}_*$ para el cual $\omega_{\mathbf{q}}$ tiene valor máximo positivo. Tal y como se discutirá en el Cap.5, la dependencia funcional de la relación de dispersión lineal con **q** es una propiedad muy importante para la modelización continua del proceso. Así, la medida directa del $\omega_{\mathbf{q}}$ en [121, 5, 4] es un resultado muy importante, porque aporta una estricta restricción a los tipos de modelos que se pueden aplicar al sistema experimental.

Específicamente, en [121], se ha utilizado GISAXS³ *in-situ* para analizar la morfología de la superficie generada por IBS con Ar^+ en blancos de Si a lo largo de la dirección del vector de ondas **q** (el cual es paralelo a la proyección del haz en la superficie, q_x). Tal y como ya hemos mencionado, observando la Fig. 2.2, se aprecia que la superficie es inestable (es decir, propensa a formar *ripples* paralelos) a partir de un determinado ángulo crítico de incidencia, $\theta_c \simeq 48^\circ$ con respecto a la normal del blanco. En la figura 2.3 (panel superior) se muestran las relaciones de dispersión lineales medidas para patrones de *ripples* paralelos para diferentes valores de θ . La superficie es (in)estable cuando la tasa de crecimiento, $R = \omega_{\mathbf{q}}$, es (positiva) negativa y los patrones se forman únicamente en el caso de que sea inestable. Nótese cómo la relación de dispersión lineal toma solamente valores positivos para $\theta > 48^\circ$. Este estudio se completa con la evolución de la superficie en dos dimensiones y manifiesta que, por debajo de 80° , la superficie es siempre estable para vectores de onda perpendiculares a la proyección del haz (componente q_y) [5], ver Fig. 2.3 (panel inferior). Finalmente, el mismo enfoque se ha utilizado para extraer la información de otras combinaciones de ion-blanco, como por ejemplo la irradiación de Ge con Kr^+ [4]. Las formas particulares de la relación de dispersión obtenidas se discutirán en el contexto de los modelos continuos.

Un interesante y novedoso aspecto con respecto a la dependencia del patrón con θ es la ambigüedad del valor de corte θ_c . Por ejemplo, el valor $\theta_c = 48^\circ$ reportado por Madi *et al.* para el caso de irradiación con Ar^+ podría estar ligeramente cerca de los 45° basándonos en consideraciones experimentales y teóricas [40]. Recientemente se

³dispersión de rayos X a incidencia rasante

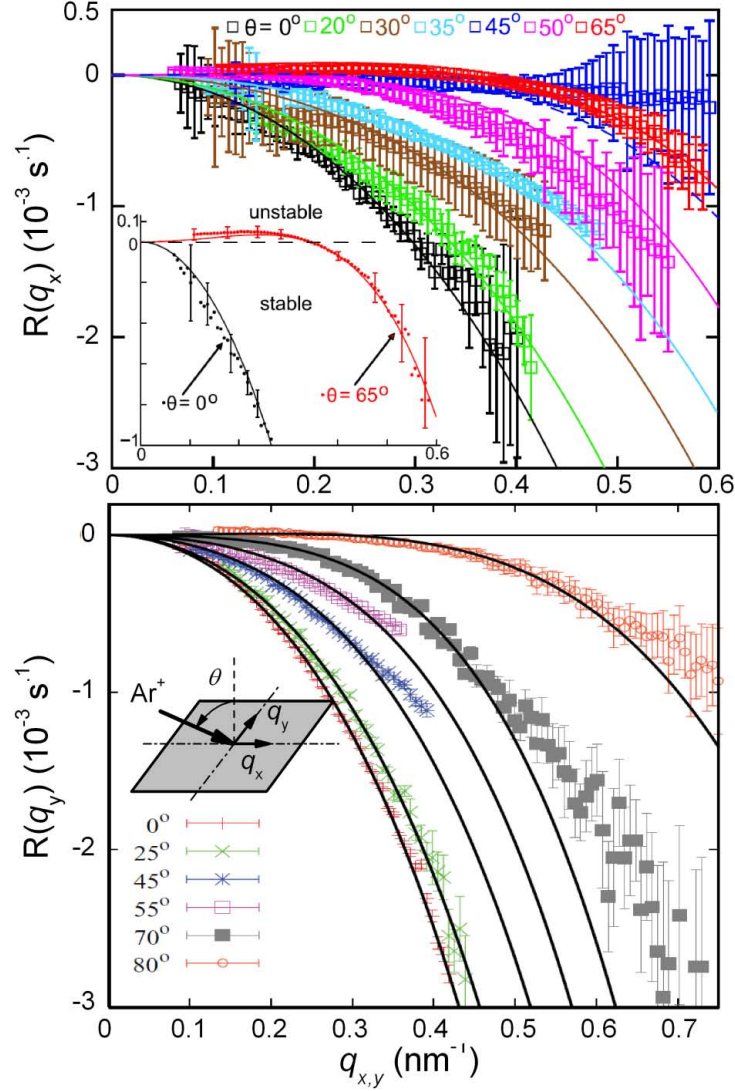


Figura 2.3: Relación de dispersión obtenida experimentalmente para vectores de onda paralelos (arriba) y perpendiculares (abajo) a la proyección del haz en la superficie del blanco (ver parte de abajo). La superficie es (in)estable cuando la tasa de crecimiento, $R = \omega_{\mathbf{q}}$, es (positiva) negativa. La formación de patrones (inestabilidades) solamente ocurre para $\theta > 48^\circ$ (ver parte de arriba). Adaptado de [121, 5].

han añadido complejidades mayores dado que realizaciones de IBS con otros iones inertes indican que θ_c no es universal. Por ejemplo, han aparecido valores mayores de θ_c para irradiación de Si con Xe^+ a baja energía [115]. Además, el valor de θ_c puede diferir si consideramos otros blancos monoelementales como sería el Ge [4, 181]. Por lo tanto, establecer el valor del ángulo crítico para diferentes combinaciones de ion/blanco continúa siendo un objetivo a explorar sistemáticamente y nos proveerá de información relevante sobre los mecanismos de creación de nanopatrones.

- *Dinámica del patrón (dependencia con la fluencia):*

Típicamente, se pueden distinguir tres regímenes en la formación del patrón durante la irradiación mediante IBS para la formación de *ripples* [122, 120, 97, 40]. Por ejemplo, la evolución de una superficie de Si(100) irradiada con Ar^+ a 700 eV y un ángulo de incidencia $\theta = 55^\circ$ se muestra en la Fig. 2.4. Primero, hay un primer estado en el que la superficie permanece sin rugosidades, ω , crece exponencialmente y la longitud de onda, ℓ , permanece constante. Este estado es seguido por otro en el que ω se incrementa lentamente, y es acompañado por un claro crecimiento (en inglés *coarsening*) de ℓ . Este estado termina en la estabilización asintótica de ambos ω y ℓ . La primera región es conocida como el régimen lineal, mientras que el *coarsening* y la estabilización del patrón son el resultado de las contribuciones de los efectos no lineales que controlan la dinámica del patrón para tiempos largos, ver la Sec.2.3. Resumiendo, el patrón se encuentra en el régimen lineal cuando el perfil a lo largo del vector de ondas presenta una forma senoidal simétrica. Un ejemplo típico de esta morfología se muestra en la Fig. 2.2(b). Por el contrario, las morfologías que se pueden apreciar en las Figs. 2.2(c) y 2.2(d) son claras indicaciones de dinámica no lineal. Mientras que en (c) las características morfológicas perpendiculares solapan las demás, en (d) la forma de los *ripples* es perfectamente asimétrica y facetada.

Para poder comparar adecuadamente las diferentes morfologías, es importante determinar el alcance del régimen lineal para cada una de las condiciones experimentales. Eso es debido a que el comportamiento tanto de ω como de ℓ con el ángulo θ cambia en función del régimen temporal en el cual estemos considerando el experimento [40]. En términos generales, la dinámica avanza más lentamente para valores de θ cercanos al θ_c ; por lo tanto, el régimen lineal durará más. Esta es la razón por la que en la Fig.

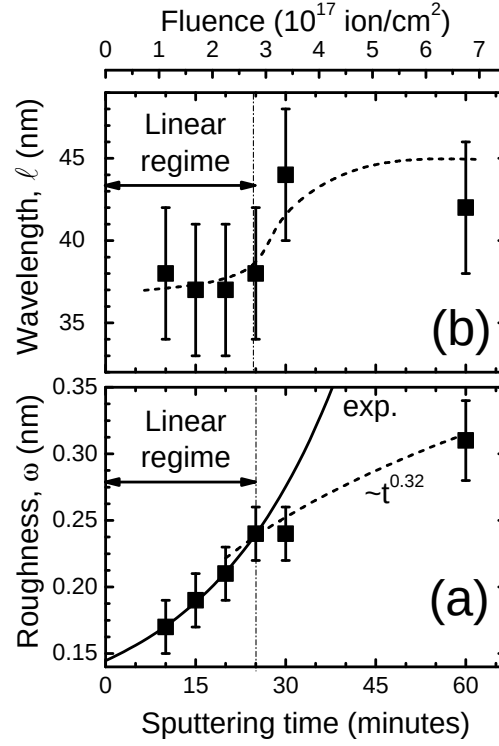


Figura 2.4: Evolución temporal (fluencia) de la rugosidad de las superficie (a) y longitud de onda de los *ripples* (b) para superficies de Si(100) irradiadas a $E = 700$ eV con un flujo de Ar^+ a 0.03 mA/cm^2 y $\theta = 55^\circ$. La extensión del régimen lineal se indica por la línea de puntos y rayas vertical. Adaptado de [40].

2.4 mostramos la dinámica para un ángulo relativamente pequeño $\theta = 55^\circ$, en el cual se puede apreciar rápidamente el régimen lineal. En experimentos muy recientes de Basu *et al.*, los cuales están desarrollados con iones de Ar^+ a 500 eV para diferentes ángulos de incidencia desde 51° hasta 72.5° , se ha concluido que hay una escala de tiempo intrínseca para el régimen lineal [13]. Más aún, esta escala de tiempo se incrementa para ángulos cercanos a θ_c , en consonancia con los resultados recientes de los modelos continuos.

En general, se obtienen resultados diferentes en morfología para una determinada condición de fluencia a diferentes ángulos: una fluencia que se corresponda con el régimen lineal para $\theta \gtrsim \theta_c$ puede corresponderse a un régimen no lineal para una incidencia más rasante. Esta diferencia de comportamientos se ilustra en la Fig. 2.5, donde ω es muy pequeña y, prácticamente, constante en el régimen lineal para valores de θ por encima del corte de formación de *ripples*. Por el contrario, el valor de la rugosidad crece muy deprisa para $\theta > 65^\circ$ para una fluencia dada (al igual que la tasa de eyección, no mostrada), como el resultado de las contribuciones no lineales en este rango de ángulos de incidencia. Igualmente, los experimentos realizados bien a una fluencia fija o bien a una fluencia variable que garantice el comportamiento lineal para cada θ , implican diferentes dependencias de ℓ con θ y la energía del ion E . Dicho resultado va a jugar un papel muy importante en la comparación entre experimentos y modelos teóricos.

Con respecto a la evolución del régimen no lineal, la dinámica ha sido rara vez estudiada con condiciones controladas específicamente con respecto a temas de contaminación. Bajo nuestro punto de vista, el trabajo más relevante es el realizado por Keller *et al.* [99, 98]. De manera más o menos simultánea con Madi *et al.* [122, 120], dichos autores también han demostrado la dependencia del patrón con el ángulo de incidencia [99].

Para terminar, una cuestión muy interesante es la evolución de la propagación del patrón [123]. Esta característica permite cierta analogía con la propagación de los *ripples* microscópicas tales como las dunas de arena [8]. De hecho, Habenicht *et al.* [72] ha observado cierta propagación a tiempo real con una columna de haz de iones focalizado (FIB) adosado a un microscopio electrónico de barrido (SEM). Han observado que los *ripples* se propagan de manera paralela al haz de iones, respaldando aún más la analogía

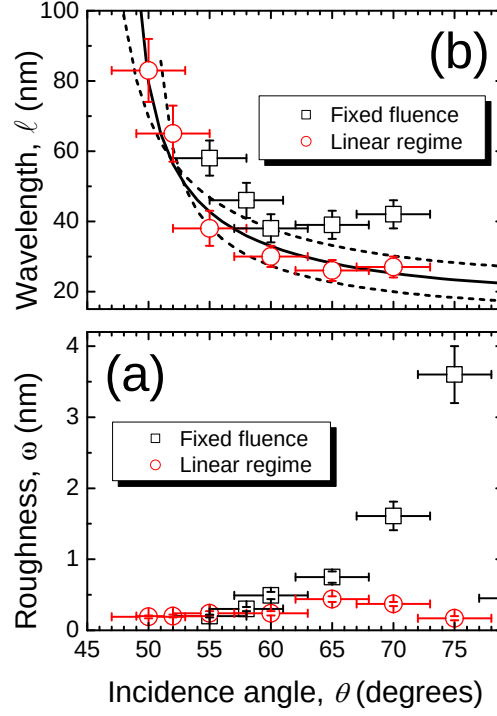


Figura 2.5: Dependencia de la rugosidad (a), ω , y (b) longitud de onda, ℓ , con el ángulo de incidencia θ para experimentos realizados con una fluencia fija en $5 \times 10^{17} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ (cuadrados negros), o para diferentes fluencias tales que permanecemos en el régimen lineal para cada θ (círculos rojos), para $E = 700 \text{ eV}$, y flujo de Ar^+ de 0.03 y 0.3 mA/cm^2 , respectivamente. La línea continua en (b) es un ajuste. Las líneas discontinuas se corresponden al mismo ajuste pero asumiendo un error de $\pm 3^\circ$ en θ . Cuando no se pintan las barras de error, son iguales o menores que el tamaño de los símbolos. Tomado de [40].

con las dunas de arena, las cuales se mueven en la dirección del viento. Este experimento ha sido realizado con Ga^+ a 30 keV a $\theta = 30^\circ$, por que la influencia de las impurezas de Ga como un elemento que favorece la formación del patrón tendría que ser tenido en cuenta.

Recientemente, la propagación de este tipo de *ripples* también ha sido verificada mediante irradiación de iones inertes por Hofsäss *et al.* [81]. En este caso, los autores han utilizado las peculiaridades del patrón en el blanco para seguir la evolución del patrón tal y como se muestra en la Fig. 2.6. De manera sorprendente, han observado que el patrón se puede propagar en ambas direcciones, a favor o en contra de la dirección de la proyección del haz de iones dependiendo del ángulo θ . Para un $\theta \simeq 67^\circ$ el patrón permanece más o menos estático. Esto es un hallazgo muy relevante porque la propagación del patrón y su signo pueden ser utilizadas como validaciones para los diferentes mecanismos y modelos de la formación de patrones, ver Sec.2.3 y 2.4.

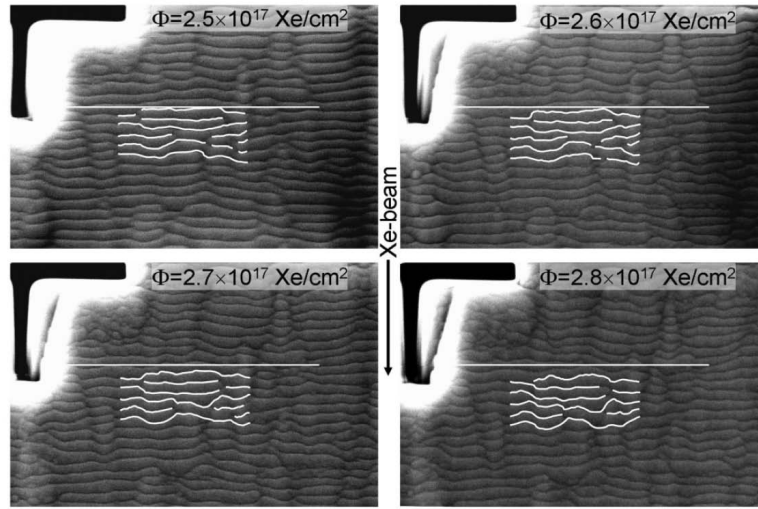


Figura 2.6: Imágenes de SEM de tamaño $3 \times 2 \mu\text{m}^2$ de muestras de Si irradiadas con iones de Xe^+ a 10 keV a 70° con diferentes fluencias (ver etiquetas). La dirección de proyección del haz en la superficie se indica con una flecha vertical de arriba a abajo. La propagación de las *ripples* ocurre en la dirección del haz incidente. Tomado de [81].

- Dependencia con la energía del ion:

Tal y como se especifica en [134], el estudio de la dependencia del patrón con la energía del haz incidente es muy interesante debido a que ésto puede ser utilizado como una validación experimental de los diferentes modelos teóricos [62]. Por ejemplo, la

mayoría de los resultados disponibles predicen comportamientos con leyes de potencias $\ell \sim E^m$, donde normalmente $0 < m \leq 1$. Esto no puede ser reproducido por ejemplo en un marco de tipo BH en el cual la relajación se realiza mediante difusión térmica (implicando un comportamiento que decae como $\ell \sim 1/E^n$ [123]), lo cual sugiere la necesidad de considerar alternativas no térmicas para los mecanismos de relajación [40], ver Sec.2.3.

Después del trabajo de Madi *et al.* [122, 120], el efecto de la energía en la formación de patrones no ha sido estudiado específicamente. En la figura 2.7, un comportamiento tipo ley de potencia se obtiene para ambas condiciones experimentales explicadas. Es decir, fluencia fija o dentro del comportamiento lineal. Más aún, el valor de $m \simeq 0,5$ que se deriva bajo condiciones de fluencia fijas concuerda con los resultados experimentales previos [134]. No obstante, el valor de este exponente puede cambiar, transformándose en una dependencia lineal ($m = 1$), si las morfologías están consideradas sistemáticamente dentro del régimen lineal. Además, hay que recalcar que la dinámica es más lenta para valores mayores de la energía. Por lo tanto, el régimen lineal dura más tiempo bajo estas condiciones.

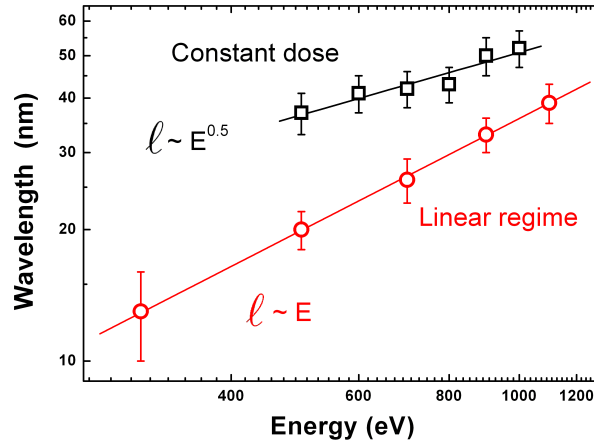


Figura 2.7: Dependencia de la longitud de onda con la energía del ion para experimentos a fluencia fija (cuadrados negros) y dentro del régimen lineal (círculos rojos), para Ar^+ a 1 keV a $\theta = 65^\circ$. Las líneas continuas son ajustes a leyes de potencias con los exponentes indicados. Tomado de [40].

- *Influencia de la temperatura del blanco:*

A pesar de que la temperatura tiene un efecto muy fuerte en la formación de patrones mediante IBS [134], no hay prácticamente estudios en condiciones de “limpieza” (salvo excepciones en [27, 26]). A la vista de los últimos avances, la influencia de la temperatura en el ángulo crítico es una pregunta que permanece abierta y que debería ser abordada de manera sistemática.

Energías medias (10-200 keV)

El caso de la creación de nanoestructuras mediante IBS a medias energías es mucho más difícil de documentar puesto que la mayor parte de los trabajos pertenecen al siglo pasado. En aquel momento, el efecto de las impurezas no se había abordado tal y como lo estamos haciendo nosotros ahora. En particular, en todos estos trabajos no hay ningún análisis químico de la composición de la superficie. Por otra parte, la irradiación a medias energías normalmente se realiza con un implantador, el cual cumple con determinados requisitos que nos permiten incluirlos en la categoría de nanopatronaje libre de impurezas. Específicamente, se utilizan haces filtrados en los cuales se utilizan imanes localizados en la línea del haz para seleccionar el tipo de ion deseado justo a continuación de la fuente irradiadora. Además, el haz está colimando y escaneado en un área perfectamente controlada del blanco. Así, la incorporación de contaminantes a través del propio haz, del entorno de las paredes, o del entorno del blanco es difícil que suceda. Nótese también que este tipo de dispositivos implantadores han sido extensamente utilizados en la realización de dispositivos microelectrónicos, para los cuales, la más mínima cantidad de impurezas puede arruinar el dispositivo en construcción. En todos estos casos, se puede aplicar el criterio de no existencia de un ángulo crítico cero. Como ejemplos de este criterio podemos volver a citar los trabajos [111, 36, 33].

- Dependencia con el ángulo de incidencia del haz:

Para la irradiación de Si en el rango de energías medias, no existen estudios de la dependencia con el ángulo θ tal y como se conocen para el caso de bajas energías. Sin embargo, algunos estudios sugerirían que el ángulo de corte debería estar por debajo de los 45° para irradiaciones con Xe^+ a 10 – 40 keV [32, 33], y por debajo de los 55° para irradiaciones con Ar^+ a 30 keV [58]. Muy recientemente Garg *et al.* [67] reportaron que el ángulo de corte para iones de Ar^+ a 60 keV es mayor que 30° y menor que 45° .

Estos resultados contradicen de alguna manera los observados a bajas energías, donde para Xe^+ encontramos ángulos mayores que para Ar^+ [115], estando cerca de los 45° en el último caso [122, 120, 40]. Todo esto sugiere la existencia de una determinada dependencia entre θ_c y tanto el tipo de ion como el rango de energías. También es posible que exista una relación, tal y como se ha reportado en los primeros experimentos del campo, entre las propiedades del patrón y la temperatura del experimento tanto para irradiaciones con Ar^+ como con Ne^+ [37, 193]. En estos casos, era necesario reducir la temperatura del blanco para poder obtener patrón en irradiaciones con iones ligeros, en contraste con casos como el Xe^+ . Resaltamos el estudio reciente de Garg *et al.*, en el cuál la longitud de onda del patrón decrecía conforme se incrementaban los valores de θ de manera similar al caso citado de energías bajas [122, 120, 40]. Finalmente, hasta donde llega nuestro conocimiento, el único trabajo en el que se aporta información sobre modos perpendiculares de *ripples* para energías bajas para IBS cercanos al ángulo rasante es el de Carter *et al.* en 1977 [35].

Estos resultados muestran que se debería realizar un estudio mucho más profundo partiendo de la experiencia acumulada a lo largo de todos estos años. Temas como la determinación del ángulo crítico para la aparición de patrones, su dependencia con las distintas especies de iones, la energía, la temperatura, merecen ser abordadas. Como ya hemos mencionado, a estas relativamente altas energías, otro tipo de efectos inducidos por los iones, diferentes a los conocidos a bajas energías, puede estar jugando un papel fundamental. En este sentido, serán muy bienvenidos nuevos y sobre todos sistemáticos experimentos para estos rangos de energía dado que pueden jugar un papel muy importante en nuestra forma de comprender el proceso de nanopatronaje mediante IBS.

- *Dinámica del patrón (dependencia con la fluencia):*

Los primeros estudios considerados en este trabajo son los trabajos tempranos de Carter *et al.* [33, 34] en los cuales las superficies de silicio se irradiaban con Xe^+ a 40 keV con un ángulo de 45° . Mostramos los resultados principales en la Fig. 2.8. En este trabajo se observa que la amplitud de la onda crece linealmente con la fluencia del ion en toda la ventana experimental. Por contra, mientras que inicialmente ℓ era independiente del tiempo, un régimen de *coarsening* aparece posteriormente, terminando finalmente en saturación para fluencias mayores del ion. Los autores realizaron el mismo experimento

utilizando Xe^+ a 20 y 10 keV; la longitud de onda observada era idéntica a la de 40 keV, pero la tasa de crecimiento de la amplitud de la onda era menor y además empezaba a crecer para energías menores, ver Fig. 2.8.

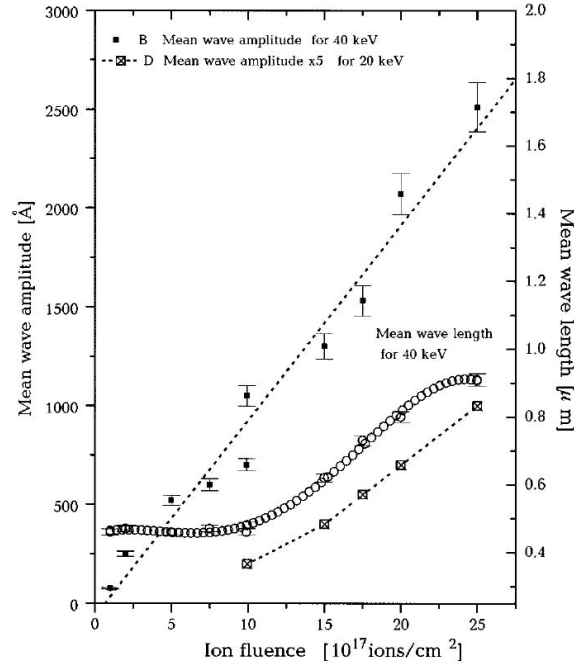


Figura 2.8: Amplitud y longitud de onda del patrón como función de la fluencia, para una superficie de Si irradiada con Xe^+ a $\theta = 45^\circ$. Tomado de [33].

Debe ser tenido en cuenta que este *coarsening* aparece justo en el momento en que la morfología del patrón cambia desde un modo senoidal a uno de tipo facetado, con los lados de los *ripples* alineados de manera normal y paralela al flujo del ion respectivamente. El origen de estas estructuras bimodales (cada lado de los *ripples* tiene una pendiente bien definida) es explicado por Carter en términos del sombreado [31]. Este efecto geométrico se manifiesta cuando la pendiente local de las estructuras senoidales se ve incrementado tanto que una parte de la zona alta de la “montaña” se encuentra a la sombra del pico que lo precede y no recibe incidencia directa del haz. Bajo estas condiciones, el patrón de tipo senoidal se transforma en uno de tipo facetado o de tipo diente de sierra. Asumiendo una estructura senoidal perfecta con una amplitud proporcional a la rugosidad de la superficie, ω , y una longitud de onda ℓ , hay un valor de corte en el factor de proporcionalidad entre ω/ℓ de los *ripples* por encima del cual el

“sombreado” geométrico entra en acción. Este parámetro de corte depende del ángulo de incidencia θ : para incidencias rasantes, el “sombreado” ocurre para factores de proporcionalidad más pequeños que para casos de valores de θ cercanos a la incidencia normal. Se puede demostrar [31] que el “sombreado” ocurre si

$$2\pi \frac{W}{\ell} \geq \tan\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right). \quad (2.2)$$

Estudios más recientes realizados por Chini *et al.* [57, 48] consisten en la irradiación de Si con iones de Ar^+ a 60 keV a un ángulo de 60° y alta ($175 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) o baja ($18 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) fluencia. Los resultados se muestran en la Fig. 2.9. Para un flujo mayor, la rugosidad de la superficie inicialmente decrece como $\omega \sim t^{0,76}$ y el factor de escala se comporta como $\omega \sim t^{0,27}$. También, de acuerdo con Carter *et al.* [33, 34], ℓ era inicialmente constante, mientras que el *coarsening* $\ell \sim t^{0,64}$ aparece más tarde y nuevamente correlacionado aproximadamente con la aparición del sombreado geométrico. Finalmente, un régimen en el cual se obtiene un $\ell \sim t^{0,22}$, que coincide con el último régimen observado con rugosidad.

Otro interesante resultado en relación con la dinámica del patrón ha sido publicado recientemente por Kumar *et al.* [110]. En su trabajo, los autores muestran cómo la dinámica se ve alterada por la pre-amorfización de la superficie. Los resultados de este experimento se resumen en la Fig. 2.10. Aquí se usan iones de Ar^+ a 50 keV para irradiar la superficie de Si a $\theta = 60^\circ$ (columna de la izquierda) y a incidencia normal (columna de la derecha), para fluencias relativamente bajas pero que permitan una completa amorfización de la superficie. De manera destacable, la dinámica de formación de los *ripples* a $\theta = 60^\circ$ depende de la condición inicial del blanco: la amplitud de la onda se ve fuertemente atenuada en el blanco preamorfizado para incidencia normal, para el cual la capa amorfa inicial es mucho más fina ⁴. Nosotros hemos utilizado este descubrimiento para sugerir que la interfaz amorfo/cristalino (a/c) juega un papel fundamental en la formación del patrón.

⁴Tal y como discutiremos en la Sec. 2.4, es imprescindible distinguir entre capa amorfa y capa dañada. Nótese que, en contraste con un blanco no dañado, la densidad de los defectos en la capa irradiada es muy dependiente de por ejemplo la masa y la energía del ion.

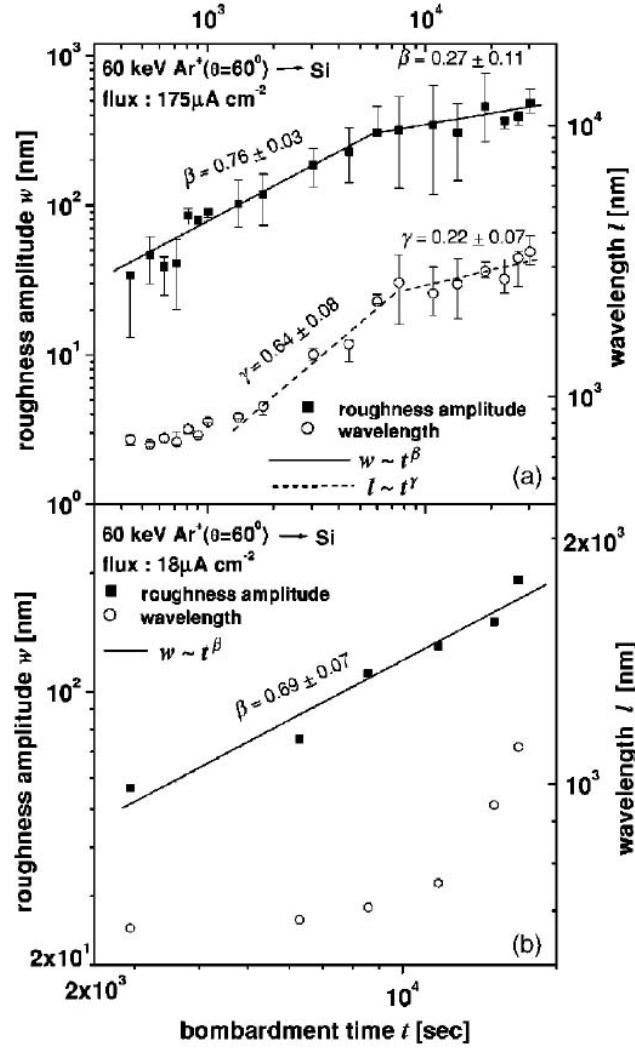


Figura 2.9: Longitud de onda del patrón, ℓ , y amplitud de la rugosidad, w , como función del tiempo de bombardeo. Flujo de Ar^+ (a) $175 \mu\text{A/cm}^2$ y (b) $18 \mu\text{A/cm}^2$. Tomado de [48].

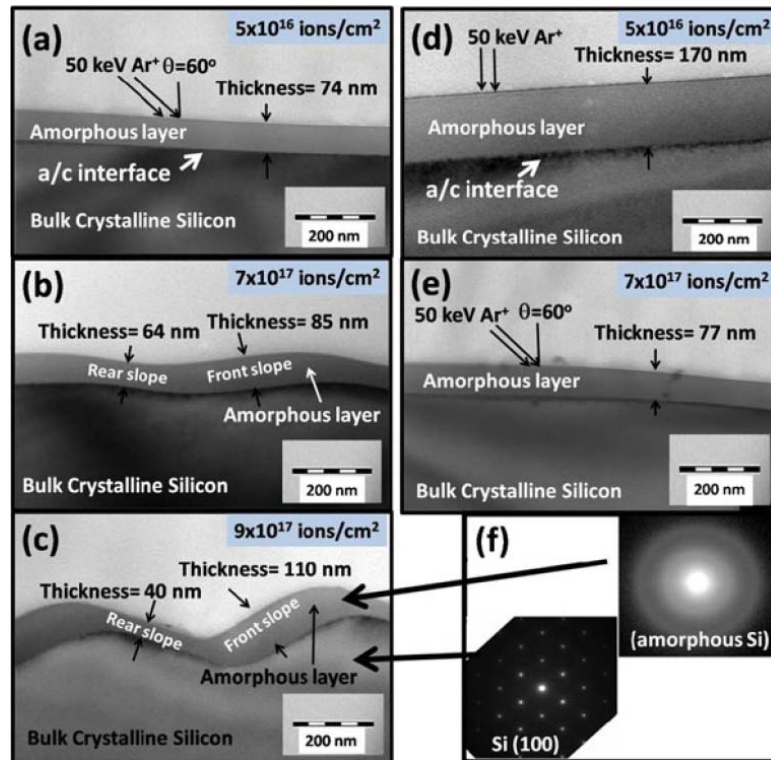


Figura 2.10: Formación del patrón después de la preamorfización con incidencias oblicua (a-c) y normal (d-e) para iones de Ar^+ a 50 keV. Claramente, la amplitud del patrón se mitiga cuando el blanco tiene inicialmente una capa amorfa más fina (derecha), tal y como se aprecia en la imagen de TEM. Estos resultados sugieren que la interfaz amorfo/cristalina (f) juega un papel fundamental en la creación del patrón. Tomado de [110].

Las implicación de la microestructura del patrón en la formación y dinámica del mismo para energías medias también han sido abordadas por Biermanns *et al.* [18]. Específicamente, estudiaron la correlación entre la superficie libre y la intercara a/c. Biermanns *et al.* [17] también ha reportado recientemente que la formación de defectos en dicha intercara puede ser controlada por el ángulo de incidencia y que dichos defectos juegan un papel muy importante en la creación y dinámica del patrón.

Resumiendo, bajo niveles medios de energía de irradiación, donde la penetración del ion es mayor y la capa amorfa es menor, parece existir una conexión entre la intercara a/c y la morfología de la superficie. Retomaremos este tema en la Sec.2.3 enmarcándolo en un modelo en el cual ambos juegan un papel fundamental para las condiciones de contorno de la capa amorfa, la cual consideraremos que va a fluir como un material viscoso movido por el haz iónico.

- Dependencia del patrón de ripples con la energía:

En la sección previa, hemos introducido algunos resultados para diferentes energías, Una observación general para este tipo de estudios es que la amplitud de la onda decrece con la energía del ion, a pesar de que se hayan reportado dependencias de $\ell(E)$ contradictorias. En cualquier caso, es necesario darse cuenta de que se trata de diferentes iones de irradiación. Así, Carter *et al.* [33] obtuvo que ℓ era aproximadamente constante para iones de Xe^+ en el rango de los 10 – 40 keV. Por el contrario, Chini *et al.* [49] muestran un decrecimiento de ℓ con E para iones de Ar^+ en el rango de 30 – 60 keV. De hecho, este trabajo se enfoca en el comportamiento de la morfología de la onda para el rango 50 – 140 keV y $\theta = 60^\circ$ con respecto a dos configuraciones, es decir, con y sin escaneo del haz. Los datos correspondientes se muestran en la Fig. 2.11. Con escaneo del haz, no existe ninguna dependencia clara entre la amplitud de la onda y la energía mientras que $\ell \sim E^{0,45}$. De manera destacable, sin escaneo del haz, la longitud de onda decrecía con la energía según $\ell \sim E^{-0,56}$. Bajo esta condición, la amplitud de la onda creció hasta los 80 keV donde alcanzó un valor constante. Los autores sugieren que estos comportamientos diferentes están relacionados con la temperatura del blanco.

- Dependencia del patrón con la temperatura:

Para los rangos de energías medias no se ha realizado ningún estudio sistemático de la dependencia del patrón con la temperatura. Los diferentes resultados obtenidos por

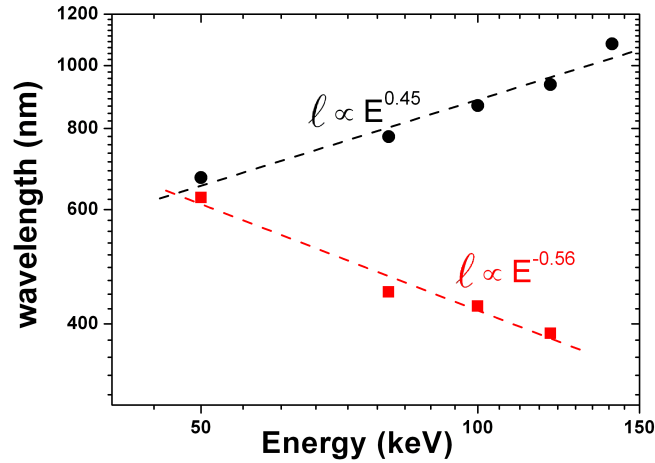


Figura 2.11: Dependencia de la amplitud de la onda con la energía del ion de Ar^+ con (círculos rojos) y sin (cuadrados rojos) escaneo del haz. Adaptado de [49]. Nótese que las barras de error originales no están pintadas.

Chini *et al.* [49] con y sin escaneo del haz son una clara indicación de que la temperatura de la superficie después de ser irradiada juega un papel fundamental en las propiedades del patrón. Obviamente, sin el escaneo del haz, es razonable que la temperatura del blanco sea mayor que cuando hay escaneo. Tanto es así, que en los primeros trabajos de Carter *et al.* [37, 193] ya se apuntaba a que el papel de la temperatura del experimento iba a ser importante. Es dicho trabajo, se descubrió que reduciendo la temperatura del blanco por debajo de la temperatura ambiente se propiciaba el comienzo y evolución del patrón para fluencia bajas.

Bajo nuestro punto de vista, estos resultados parciales y a menudo en conflicto requieren un abordaje sistemático del papel de la energía del ion, su masa, el ángulo de incidencia y la temperatura del blanco para experimentos a medias energías. La experiencia adquirida en los últimos años para el caso de bajas energías ha mejorado considerablemente el control en el diseño de los dispositivos experimentales y siguiendo esa misma dirección, ha sido posible una comparación completa de los experimentos a bajas energías con los nuevos modelos teóricos para su validación. Por último, queremos volver a recalcar que los procesos de frenado entre ambos regímenes de energías son

diferentes [136], y que por tanto este hecho debe ser muy tenido en cuenta a la hora del modelado de dichos sistemas.

2.2.2 Patrones con incorporación de impurezas

En esta sección simplemente vamos a comentar algunos de los experimentos realizados en presencia de impurezas, pero no vamos a hacer un estudio igual de exhaustivo que para el caso de ausencia de impurezas dado que las simulaciones y el modelo que se desarrollan en esta tesis están basados en los experimentos sin impurezas.

Patrones isótropos: *Nanodots* y *nanoholes*

- *Patrones de nanodots:*

El primer experimento en el que se puso de manifiesto la aparición de *nanodots* creados mediante IBS fue publicado en 2001 [66] y consistía en la irradiación de silicio con Ar^+ a 1.2 keV e incidencia normal, pero los problemas surgen a la hora de tratar de reproducir estos resultados.

En la Fig. 2.12 se muestra el dispositivo experimental típico utilizado para la producción de *nanodots* con co-deposición de metal. Nótese que hay que colocar una máscara de metal (típicamente de acero inoxidable) con un agujero circular en el centro justo encima del blanco. Esta pieza actúa de manera simultánea sujetando el blanco y como fuente del metal que va a ser co-depositado. El haz de iones que incide perpendicular al blanco irradia tanto la superficie de silicio, como la máscara metálica de tal manera que las partículas de metal irradiadas pueden terminar aterrizando sobre el blanco de silicio. Así, el silicio se contamina y el blanco irradiado acaba conteniendo tanto partículas de silicio como del metal de la máscara. Este dispositivo experimental produce patrones isotrópicos de *nanodots* en el centro del blanco como consecuencia de la simetría del sistema. Esto es porque el flujo de impurezas no tiene una dirección preferencial y el haz irradia la muestra con incidencia normal.

Dicho dispositivo experimental, por lo que sabemos ahora, lleva a la producción de los patrones de *nanodots* mostrados en la Fig. 2.13. Concretamente en las Figs. 2.13(a) y (b) se muestran imágenes de AFM de superficies de Si irradiadas con Ar^+ a 1.2 keV a incidencia normal después de 6 y 960 minutos de irradiación respectivamente. Se observa una formación de *nanodots*, los cuales muestran un orden a corto alcance de tipo

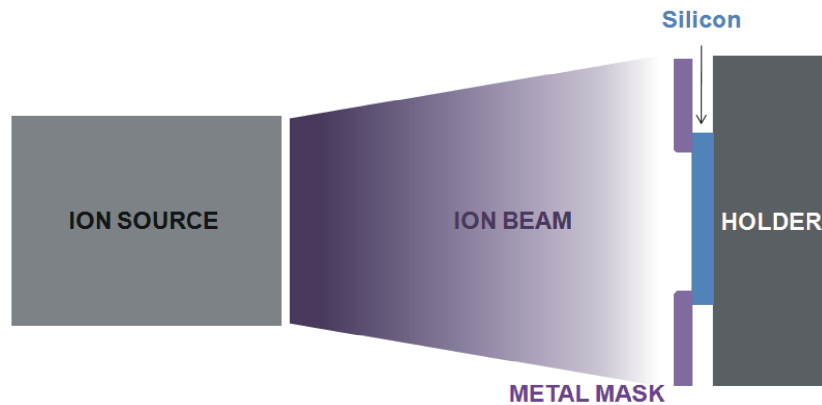


Figura 2.12: Dispositivo experimental para la irradiación mediante IBS y la formación de *nanodots* a incidencia normal con co-deposición metálica. Una placa metálica con un agujero en el centro fija el blanco y actúa simultáneamente de máscara. Las partes del silicio que quedan al descubierto reciben una co-deposición de átomos de metal durante toda la irradiación.

hexagonal tal y como se ve dentro de la imagen en la función de correlación de alturas. Estas nanoestructuras tienen una altura de unos 5 a 6 nm y un diámetro entre los 40 y los 50 nm. Dentro de la Fig. 2.13(b) podemos ver cómo la definición de la ordenación hexagonal se ve mejorada con el tiempo. Un análisis por RBS de estas muestras nos indica que existe una incorporación efectiva de Fe (y Cr) que proviene de la máscara. Aquí, la cantidad residual y estacionaria de Fe es aproximadamente 2×10^{15} at/cm², la cual es alcanzada inmediatamente después de los primeros minutos de irradiación.

- *Patrones de nanoholes:*

Entre todos los tipos de patrones isotrópicos que se pueden producir con la co-deposición simultánea de metales, es interesante resaltar aquellos que generan estructuras de *nanoholes*. Este tipo de estructuras es rara vez encontrada y reportada. En particular, se han encontrado [165] a partir de irradiación mediante IBS con una fuente de un cátodo frío alterna (ACC-IS) (en lugar de una fuente de Kaufman mucho más convencional), utilizando un montaje experimental similar al indicado en la Fig. 2.12. Así, átomos de Fe son co-depositados debido a la operación del haz de iones (dado que el Fe es producido por la erosión del plasma en los cátodos) y los átomos de Mo incorporados provienen de las pinzas de agarre. En este sentido, fue posible producir superficies tanto planas como

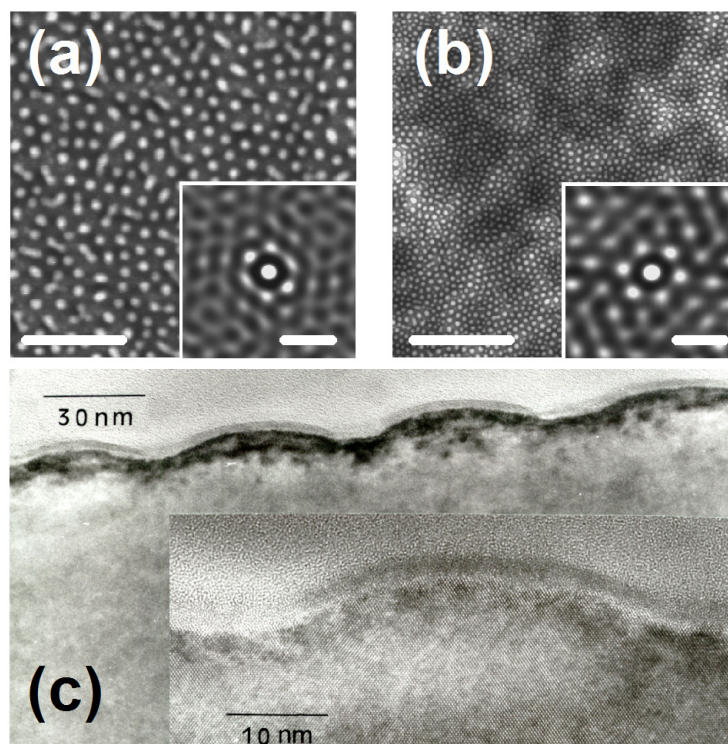


Figura 2.13: Imágenes tomadas con AFM de superficies de Si(100) irradiadas con Ar^+ a 1.2 keV con una densidad de corriente de 0.24 mA/cm^2 para (a) 6 min y (b) 960 min. Los recuadros que hay dentro de los paneles se corresponden con la función de autocorrelación. Estas funciones revelan un orden hexagonal a corto alcance en el patrón. Las barras representan 277 nm en (a), 831 nm en (b), y 111 nm en los recuadros. (c) Imagen de perfil realizada con TEM de una superficie de Si(100) irradiada durante 10 min. El recuadro de dentro es una imagen de alta resolución que muestra la naturaleza cristalina del interior del *nanodot*. Tomada de [66].

suaves Fig. 2.14(a)], a la vez que *nanoholes* [Fig. 2.14(b)] y *nanodots* [Fig. 2.14(c)]. De manera ocasional, también se obtuvo un patrón mixto entre puntos y agujeros [Fig. 2.14(d)].

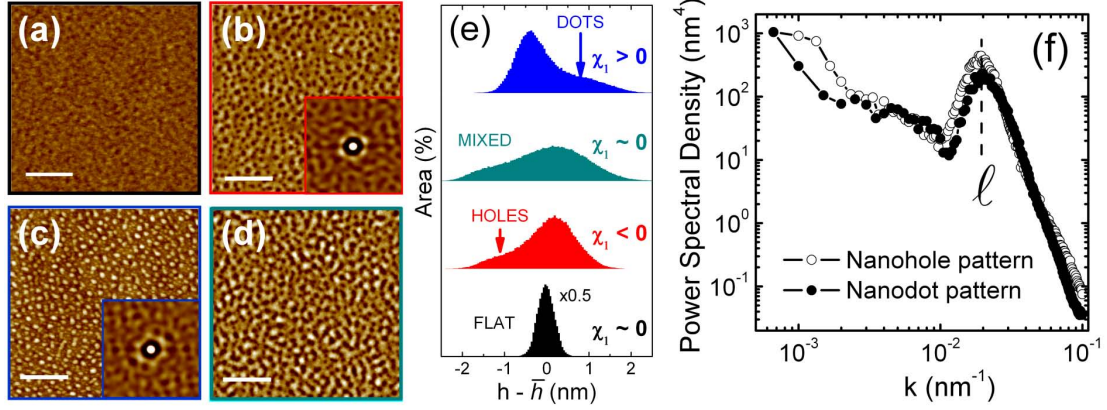


Figura 2.14: Morfologías superficiales obtenidas con la irradiación de iones de Ar^+ a 1 keV Ar^+ a incidencia normal con una pistola de iones de tipo ACC-IS: (a) plana, (b) patrón de *nanoholes*, (c) patrón de *nanodots*, y (d) patrón mezclado (*nanoholes/nanodots*). (e) Distribución de alturas y su correspondiente sesgo en la superficie, χ_1 , usado como un parámetro para clasificar los diferentes patrones. (f) Función PSD (Power Spectral Density) de patrones de *nanodots*, *nanoholes* en la cual se muestran características similares. Adaptado de [165].

Patrones anisotrópicos: *Nano-ripples*

En la sección previa hemos observado como los patrones isotrópicos surgen cuando el haz de iones impacta con ángulos muy cercanos a la incidencia normal concurrentes con un flujo de impurezas metálicas. En principio, tal y como hemos discutido en la Secc. 2.2.1, se pueden obtener patrones anisotrópicos (es decir, *ripples*) en ausencia de metales contaminantes para ángulos de incidencia θ mayores que un determinado valor de corte (en torno a los $45\text{-}50^\circ$ para irradiaciones con Ar^+ a baja energía). No obstante, los patrones de tipo *ripples* se habían obtenido en experimentos previos para valores de θ menores que dicho parámetro de corte. Esto se debe probablemente a la incorporación involuntaria de impurezas durante la irradiación. Debe apreciarse además que, la incorporación de impurezas podría ser utilizada para favorecer la aparición

de patrones para ángulos de incidencia menores que el ángulo crítico θ_c . Así, en esta sección vamos a describir patrones de *ripples*, algunos de los cuales van a mostrar orden y perfección de largo alcance y en los cuales la co-deposición se realiza de una manera no controlada. Por último vamos a describir algunos trabajos recientes en los que la incorporación de impurezas se realiza de una manera sistemática y controlada.

El grupo de Frost *et al.* ha estado profundamente implicado en la generación de patrones de *nano-ripples* los cuales posteriormente se descubrió que en la mayoría de los casos estaban influenciados por la co-deposición de impurezas. Ver el *review* publicado en 2009 [200], en el que se revisan las morfologías más ordenadas obtenidas bajo estas condiciones de entre una muestra de 3000 experimentos obtenidos en un periodo de cuatro años. Aquí solo vamos a destacar unos cuantos ejemplos de patrones de *ripples* ordenados tales como los que se muestran en la Fig. 2.15, obtenidos para diferentes iones y condiciones de irradiación.

Las morfologías de los *ripples* de la Fig. 2.15 fueron obtenidas bajo los ángulos de incidencia de 15° y 20° , bastante por debajo de los ángulos críticos reportados para irradiaciones sin impurezas. Por otra parte, tal y como ahora sabemos, todos estos patrones por debajo del ángulo crítico de incidencia se deben a la presencia de impurezas en el proceso de irradiación. Para todos los casos, la transformada de Fourier FFT⁵ se muestra en cada uno de los paneles. La mejora en la perfección de los patrones mediante la co-deposición de impurezas se aprecia perfectamente en la presencia de múltiples puntos en el espectro de frecuencia espacial. También es interesante observar la dependencia de la longitud de onda de los *ripples* con la energía [Figs. 2.15(a) y 2.15(b)]. Es muy destacable el alto grado de perfección que se obtiene para el caso de irradiación con Kr^+ , en el que se generan *ripples* muy largos y paralelos entre sí. Finalmente, se observan un grupo de diferentes patrones mixtos para ángulos de incidencia por debajo del ángulo crítico en las Figs. 2.16(a) y 2.16(b). En la Fig. 2.16(a) se muestra cómo morfologías de *ripples* con diferentes orientaciones coexisten con algunos dominios de *nanodots* de orden cuadrado. Dichas morfologías de puntos se convierten en dominantes para diferentes condiciones de irradiación tal y como se muestra en la Fig. 2.16(b).

El montaje experimental de [200] produce una gran variedad de morfologías. En

⁵Fast Fourier Transformation

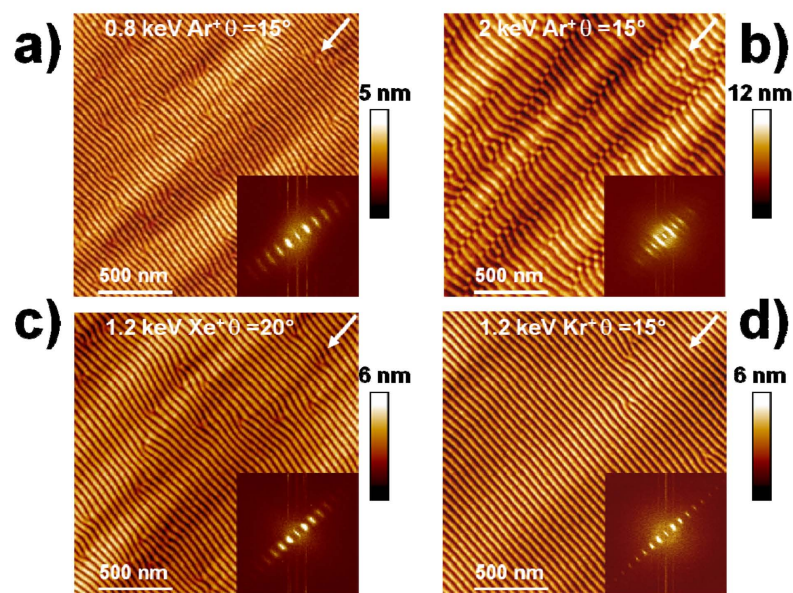


Figura 2.15: Imágenes de AFM de patrones auto-organizados generados en superficies de Si con: (a) Ar⁺ a 800 eV y (b) 1200 eV con un ángulo de incidencia $\theta = 15^\circ$; (c) Xe⁺ a 1200 eV Xe⁺ con una inclinación de $\theta = 20^\circ$ (c); (d) Kr⁺ a 1200 eV con un ángulo de $\theta = 15^\circ$. Las correspondientes transformadas de Fourier están incluidas en cada uno de los paneles. Las flechas blancas corresponden a la dirección en la que va el haz de irradiación. Adaptado de [200].

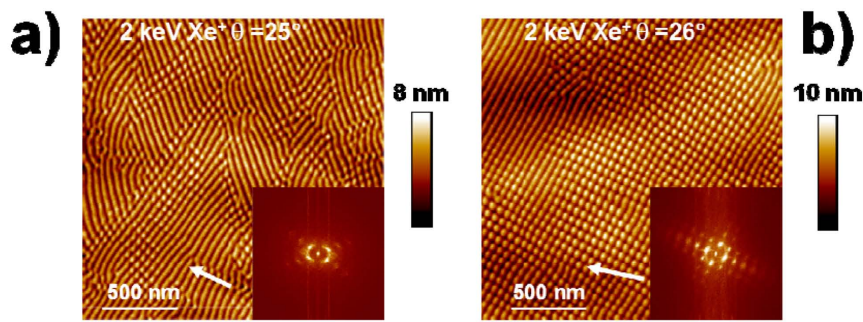


Figura 2.16: Imágenes de AFM de patrones de *ripples* auto-organizados generados en Si con iones de Xe^+ a 2000 eV Xe^+ para: (a) $\theta = 25^\circ$, en el cual las *ripples* con diferentes orientaciones coexisten con estructuras de *nanodots*; y (b) $\theta = 26^\circ$ para el cual se observa un patrón de puntos con un orden cuadrado prácticamente perfecto. Las correspondientes imágenes de las transformadas de Fourier están incluidas en cada uno de los paneles. Las flechas blancas indican la dirección de irradiación del haz. Tomado de [200].

algunos de los casos, variaciones muy pequeñas en los parámetros experimentales pueden conducir a formas muy diferentes tal y como se muestra en la Fig. 2.16. El interés de estos resultados es más que evidente y en particular, hay que subrayar que la incorporación (en este caso involuntaria) de impurezas en la irradiación puede generar patrones más perfectos, morfologías diferentes y un orden muy superior a escala nanoscópica. Por tanto, un mayor conocimiento y control de los mecanismos envueltos en los procesos de la incorporación de impurezas podría conducirnos a una mejora de la creación de patrones mediante IBS.

Como resumen, los estudios más sistemáticos realizados para investigar los mecanismos relacionados con la creación de patrones mediante IBS en presencia de impurezas solamente se han realizado en sistemas en los cuales el flujo del metal es bastante direccional, por ejemplo en el caso en el que se desarrollan los patrones de *ripples* (anisotrópicos) incluso cuando para tiempos cortos emergen patrones que sí que son isótropos. Por el contrario, no hay tantos estudios para los casos de patrones de *nanodots*. En general, los principales esfuerzos que se han realizado en el campo se han concentrado en la creación de patrones ordenados o en el análisis de la dinámica del patrón, pero

no en los mecanismos específicos que generan los patrones de *nanodots* con orden de corto alcance.

Terminamos destacando el hecho de que un gran número de modelos de dos campos han sido propuestos recientemente, pero para solo unos pocos de ellos se ha diseñado un experimento que los valide. En este contexto, por ejemplo podemos destacar el trabajo de Zhou y Lu [199], los cuales comparan datos experimentales con análisis teóricos. En este estudio, la presencia de impurezas de Fe produce una inestabilidad inducida por un *stress* superficial que actúa junto con una erosión dependiente de la curvatura que lleva a una suavización balística. Todo esto produce un patrón de *nanodots*. Por otra parte, la composición del patrón también se ve afectada por una tasa de erosión preferencial que coopera con la inestabilidad morfológica. Estudios como éste muestran cómo ha ido progresando la comprensión de la generación de patrones mediante IBS en los últimos años, pero a la misma vez, sugieren la importancia de los temas que quedan abiertos a la investigación. Temas tales como la universalidad y la independencia del proceso con el material, la influencia de la combinación ion/blanco, el *stress*, los efectos asociados a la tasa de erosión, etc.

Ahora que el escenario experimental está claro, hay que adecuar las condiciones para llevar a cabo estudios más refinados y llegar a conclusiones significativas y consistentes.

2.3 Revisión de los diferentes métodos de modelización del IBS

En esta sección vamos a hacer una revisión de los principales modelos de IBS desde los primeros trabajos de Bradley y Harper [25].

2.3.1 Primeras teorías de nanoestructuración de superficies mediante IBS

Ya hemos visto en los experimentos descritos en la Sec.2.2 que, para los flujos iónicos más comúnmente utilizados, los patrones que emergen mediante IBS evolucionan de manera no trivial a escalas de tiempo macroscópicas (del orden de 10 segundos o mayores) y tienen una longitud de coherencia que puede llegar a varias micras. Este hecho supone un gran desafío para la modelización microscópica dado que, por ejemplo, solamente podemos acceder a tiempos del orden de 1 ns y longitudes de 1 μm mediante técnicas de Dinámica Molecular (MD) (10 ps en nuestras simulaciones

de DM). Atendiendo a la necesidad de superar éstas y otras limitaciones, es bastante natural recurrir a métodos continuos que pueden explorar escalas mayores en un sentido natural y eficiente [56, 55].

2.3.2 Hidrodinámica inducida por el *stress* en blancos de silicio irradiados

A la vista de los nuevos datos experimentales en los cuales se han evitado explícitamente los efectos espúreos introducidos por los contaminantes en el silicio, los ingredientes básicos requeridos para una descripción continua de la creación de nanopatrones por irradiación mediante IBS han tenido que ser reconsiderados [39, 40, 55, 38, 150, 148, 79]. El objetivo es conseguir tener un único marco para, al menos, las características más básicas obtenidas en los experimentos más recientes. Consideramos que la capa más cercana a la superficie juega un papel fundamental en la dinámica del proceso para los casos de blancos monoelementales. Por lo tanto, una elección natural sería aquella en la que nos enfocamos en la evolución de dicha capa y dejamos que la dinámica de la morfología emerja más bien como un producto de los fenómenos físicos que tienen lugar en la citada capa. En el caso de sólidos limpios (amorfos o amorfizables), la dinámica de esta capa (con un grosor del orden del rango de penetración de los iones [189]) se estudia a través de una descripción hidrodinámica aplicando las ecuaciones de Navier-Stokes [40, 55, 38, 150, 148]. De hecho, existen aproximaciones previas tanto experimentales [46, 126] como teóricas [2, 162] al problema del IBS mediante los efectos del flujo viscoso. Sin embargo, no se ha llegado a ninguna descripción general del proceso. Por ejemplo, en [2] Alkemade postula que el flujo viscoso sucede en una capa delgada con un *stress* variable y utiliza las ecuaciones de Navier-Stokes para fluidos en un sustrato ondulante, combinado con un comportamiento de tipo BH para la tasa de erosión. En este sentido fueron capaces de estimar un valor para la viscosidad inducida por la irradiación y la velocidad de propagación del patrón. Esta velocidad contrasta con la teoría BH y está de acuerdo con su propios experimentos en SiO₂. Además, va en dirección contraria a la proyección del haz incidente. Pero este modelo tiene algunas limitaciones. Por ejemplo, el flujo solo tiene un efecto estabilizante y la inestabilidad tiene un origen puramente erosivo.

Para poder describir correctamente el comportamiento del flujo viscoso, hay que

especificar qué leyes constitutivas y de conservación se podrían aplicar al sistema. Nótese que cualquier modelado completamente hidrodinámico debe basarse en el hecho de que este tipo de material tiene un fluir altamente viscoso, y es por eso que el flujo de Stokes puede ser aplicado. De hecho, la viscosidad de la capa amorfa está en el rango de los 10^8 Pa·s [127] y, por lo tanto, el número de Reynolds es mucho menor que 1. Los modelos matemáticos más simples que tienen en cuenta la viscosidad son los fluidos Newtonianos. En [40, 55, 38] la capa fluida es considerada un fluido Newtoniano incompresible de grosor estacionario R_0 . Llegamos a ésto igualando la tasa de erosión en la superficie a la tasa de erosión en la intercara dañado-cristalino (d/c). Como condiciones de contorno adicionales, asumimos que una tensión superficial actúa en la superficie libre y que existe una condición de *no-slip* en la citada intercara (d/c).

El efecto del haz iónico se incorpora en el modelo de dos maneras complementarias:

- tal y como se introduce en [39, 55, 38], puede ser implementado como una fuerza volumétrica que actúa en todo el material fluido, y que tiene en cuenta la variación local del flujo iónico en la superficie libre ondulada. Típicamente esto puede escribirse como una amplitud en la fuerza f_E , multiplicada por la función de dependencia angular que se asume que va como $\cos(\theta)$ por motivos geométricos;
- o también como un *stress* uniforme cuyo efecto solo se manifiesta en la superficie del material [38, 150].

Ambas formulaciones son equivalentes en el límite en que el grosor de la capa amorfa es mucho menor que la longitud de onda del patrón. En adelante, vamos a centrarnos en el caso de la fuerza en volumen. Dicho mecanismo es una reminiscencia de CV⁶ [33], pero no se ve restringida a actuar en la superficie, sino que por el contrario actúa en todo el volumen de la capa fluida. El coeficiente f_E que aparece en este mecanismo tiene unidades de gradiente de *stress* y su valor puede ser estimado [39] a $0.42 \text{ kg}/(\text{nm}^2\text{s}^2)$ de acuerdo con los datos morfológicos en Si. Nótese que el flujo de la citada capa viscosa no es más que un mecanismo de relajación el cual implementa la reacción del sistema al elemento externo que es el haz de iones. Con la idea de entender la física que hay detrás del ángulo crítico a la hora de formar patrones, vamos a despreciar los efectos erosivos a favor de la simplicidad y vamos a considerar [39, 38, 40] que la principal fuerza que

⁶Carter Vishnyakov

gobierna el fenómeno es el estrés generado a lo largo de toda la capa amorfa como consecuencia del daño generado por las cascadas de colisiones debidas al bombardeo. Para abordar este efecto, se puede considerar su dependencia con por ejemplo la energía media de los iones, E [40]. Así, si se considera simplemente la tensión volumétrica producida por los desplazamientos atómicos con respecto a sus posiciones de equilibrio, surge una determinada ley de escala [194]. Realizando correcciones sobre dicho modelo teniendo en cuenta la relajación de los defectos [60, 1] llegamos a $f_E \sim E^{-7/6-2m}$, donde $m \in [1/3, 1/2]$ [40].

La dinámica de fluidos a través de la cual se modela la capa amorfa tiene efecto en la forma de la superficie libre. Para poder comprender esta influencia, típicamente se empieza considerando una interfaz plana de la cual se hace un estudio de estabilidad lineal con respecto a una onda periódica modulada cuyo vector de ondas es q , para terminar obteniendo que las perturbaciones evolucionan con una amplitud proporcional a $\exp(\omega_q t)$, donde [39, 55, 38]

$$\Re(\omega_q) = -\frac{[f_E \cos 2\theta + q^2 \gamma] [-2R_0 q + \sinh(2R_0 q)]}{2q\eta [1 + 2R_0^2 q^2 + \cosh(2R_0 q)]} + \Re(\bar{\omega}_q). \quad (2.3)$$

Aquí, η es la viscosidad inducida por el haz de iones, γ es la tensión superficial, y $\bar{\omega}_q$ es la contribución de los mecanismos puramente erosivos a la relación de dispersión que, a partir de ahora, vamos a despreciar. En la Eq. (2.3) se puede apreciar que, con esta formulación hidrodinámica la inducción iónica y la relajación del material se acoplan de una manera natural a la vez que no trivial y que generaliza los resultados ya conocidos. Así, en ausencia del haz ($f_E = 0$), la Eq. (2.3) se reduce al resultado clásico obtenido por Orchard [151] en el ratio de suavización de la superficie libre de un fluido de capa fina de grosor arbitrario. De hecho, se corresponde con la tasa de Mullins [132] para la relajación de una superficie con flujo viscoso volumétrico utilizada en [46, 126] para explicar los resultados experimentales de suavización de blanco de sílice.

En contraste con el resultado previo, el cual se mantiene en el límite de una capa gruesa, para el caso de una capa fina ($R_0 k \ll 1$) en la Eq. (2.3) obtenemos que [39, 55, 38, 40]

$$\Re(\omega_q) = -\frac{f_E R_0^3 \cos(2\theta)}{3\mu} q^2 - \frac{\gamma R_0^3}{3\mu} q^4 + \Re(\bar{\omega}_q), \quad (2.4)$$

donde el primer término en la parte derecha de la ecuación tiene la misma forma, incluida la dependencia angular, que la contribución de tipo CV, la cual se obtiene asumiendo que f_E es proporcional a $\cos(\theta)$. Por otra parte, el segundo término de la parte derecha de la Eq. (2.4) se corresponde precisamente con el flujo viscoso de un fluido confinado por una superficie [151], el mismo que fue empleado por Umbach y sus colaboradores [189] para obtener la dependencia con la temperatura y la energía del ion de la longitud de onda del *ripple* en los experimentos de blancos de sílice.

Hay que hacer hincapié en que existen formas alternativas [59, 129, 45] de incorporar el *stress* como el mecanismo que controla la relajación de la superficie en los sistemas irradiados mediante IBS. Un ejemplo de ello sería la clásica inestabilidad ubicua de Asaro-Tiller-Grinfeld para el crecimiento heteroepitaxial [173]. No obstante, la forma de la relación de dispersión lineal como función de $|q|$ difiere respecto de la forma polinomial de (2.4). Las consiguientes medidas directas de $\Re(\omega_q)$ por difracción de rayos X [121] para irradiación de Si parecen estar más de acuerdo con ésta última.

Un análisis más detallado de la Eq. (2.3) en el cual se desprecia la contribución erosiva $\bar{\omega}_q$, conduce a la conclusión [55, 38, 39, 40] que predeciría la transición morfológica a un ángulo independiente de la energía $\theta_c^{\text{theo}} = 45^\circ$, con las mismas características que en los experimentos de las Refs. [122, 120, 119, 40]. Concretamente, las superficies planas aparecen para $\theta < \theta_c^{\text{theo}}$ mientras que la formación de *ripples* sucede para $\theta > \theta_c^{\text{theo}}$. Además, cerca del ángulo de transición, la longitud de onda del *ripple* en las condiciones de formación del patrón se comporta como $\ell = 2\pi[\gamma/(f_E \cos 2\theta)]^{1/2}$. Nuevamente, este comportamiento se ajusta a los experimentos en Si.

Un nuevo apoyo para la descripción hidrodinámica se puede encontrar en la dependencia de la longitud de onda del *ripple* con la energía. Así, considerando la discusión previa sobre el f_E , se obtiene [40] $\ell \sim E^{0,92} - E^{1,08}$, con una fuerte dependencia lineal, tal y como se obtiene en los experimentos de la Ref. [135]. Como hemos discutido, este comportamiento contrasta con las predicciones basadas en la teoría de BH [43, 134], y ha motivado últimamente un gran número de refinamientos para dicho modelo. Más aún, para iones de Ar^+ de bajas a medias energías, se ha reportado una serie de *ripples* para los cuales la longitud de onda es estrechamente proporcional a la energía del ion para otras superficies que no son de Si, tales como SiO_2 [189], grafito [71], y carbono

amorfo [20]. Así, este tipo de dependencia con la energía puede más ser la norma que la excepción como era ampliamente aceptado hasta la fecha [43, 134].

La descripción de flujo viscoso que estamos discutiendo produce predicciones adicionales de las características morfológicas en el régimen lineal. Dichas descripciones pueden ser utilizadas para realizar un estudio auto-consistente de dicho régimen. De esta manera, dado una determinada tasa exponencial de crecimiento de las perturbaciones de la altura, se puede definir una escala de tiempo típica asociada con la tasa de crecimiento del modo de Fourier que sea más rápidamente inestable de la superficie, es decir, el que esté asociado con la estructura del *ripple* [40], $\tau \sim E^{7/3-2m}/[J \cos^2(2\theta)]$. Esta es la escala de tiempo menor que va a estar asociada con la evolución lineal y por tanto la estimación más segura de la duración del régimen lineal para una pareja de valores experimentales (θ, E) dados. Por lo tanto, conociendo este valor para unas condiciones experimentales de referencia $(\theta_{\text{ref}}, E_{\text{ref}})$, podemos extrapolar para una elección diferente simplemente rescalando a través de la fórmula previa. De este modo, podemos decir que en un experimento, para valores diferentes de ángulo de incidencia y/o energías del ión, estamos en el mismo régimen lineal simplemente asegurándonos de que irradiamos un tiempo τ que se corresponda con los valores del par (θ, E) elegidos.

Consecuentemente, de τ se puede extraer los tiempos experimentales para diferentes ángulos o energías, los cuales definiremos como una escala de tiempo intrínseca, o lo que es lo mismo, el tiempo en el cual todos los experimentos se encuentran en el mismo régimen lineal.

Dentro del marco de las descripciones continuas, la aproximación del flujo viscoso proporciona un nexo natural entre la fuerza externa que ocurre en la escala de tiempo de los picosegundos y la dinámica superficial no trivial la cual se desarrolla en escalas de tiempo macroscópicas. Además, la premisa de que el *stress* es el mecanismo físico principal que opera durante la irradiación iónica conduce a una mejora de la descripción teórica y está en consonancia con numerosos resultados experimentales [40]. Dicho *stress* residual aparece debido a la interacción entre el desplazamiento atómico y la relajación parcial mediante la migración de defectos y la erosión (*sputtering*). Otro de los beneficios que aporta este resultado es la exploración sistemática del régimen lineal para las distintas condiciones experimentales para las cuales éste tiene una duración

diferente. Para ello, es necesario identificar la dependencia paramétrica adecuada de la escala de tiempo relevante. En general, estos resultados modifican la interpretación de la inestabilidad morfológica en la creación de nanopatrones por irradiación mediante IBS de blancos semiconductores monoelementales. En lugar de ser puramente “erosiva” y originaria de una tasa de erosión dependiente de la curvatura, la inestabilidad aparece debido a las diferentes exposiciones al haz de iones de las diferentes regiones de la capa amorfa. Esas diferencias locales implican una mayor fuerza de arrastre para regiones que están expuestas al haz de manera más directa, mientras que la dinámica está relativamente desfavorecida en regiones en las que se recibe una parte más reducida del flujo. Para ángulos de incidencia por encima del valor de corte, la incompresibilidad de la capa dañada hace que el fluido “rebose” hacia fuera, generando la formación del patrón.

Recientemente se han propuesto modelos continuos adicionales en los cuales el *stress* y/o el flujo viscoso juegan papeles fundamentales. Por ejemplo, en [148] se realiza un análisis de estabilidad lineal para un modelo en el cual se propone que los iones aplican un *stress* compresivo biaxial en la capa amorfa. A su vez, esta fase relaja como una capa viscoelástica lineal Maxwelliana. De manera interesante, este mecanismo de generación de *stress* resulta ser estabilizante sin condiciones. Esto cuestiona las hipótesis previas de *stress* elástico, parecido el mecanismo de Asaro-Tiller-Grinfeld en heteroepitaxialidad, como la fuerza motriz para la formaciones de patrones en IBS, ver Ref. [135]. Además, Norris [148] reporta que los principales efectos del *stress* se pueden modelar incluso si se desprecia la elasticidad. En un trabajo diferente [150], el mismo autor también considera el marco del fluido viscoso, pero no como un medio para describir el flujo plástico anisotrópico de la capa amorfa, sino como el inducido por el haz de iones. En este modelo, se hace una analogía fuerte con las propiedades del *stress* inducido por la irradiación iónica en el rango de los MeV [188, 187]. En este rango de energías, el frenado electrónico domina sobre el frenado nuclear, el cual es el que prevalece en el rango de energías que nosotros estamos tratando [136]. Además, algunas de las propiedades que hemos descrito antes, tales como la transición de plana a superficie con patrón en $\theta_c^{\text{theo}} = 45^\circ$ y la dependencia angular de la longitud de onda del *ripple*, también se han obtenido mediante este modelo [150]. En este caso, de manera similar al caso de [38], se asume que un tensor de *stress* constante actúa en toda la capa

amorfa en lugar de una fuerza volumétrica como en el ejemplo de [39, 38, 40]. De hecho, el modelo en [150] se puede expresar matemáticamente como una fuerza volumétrica similar a la de [38] añadiendo un múltiplo de la matriz identidad al tensor de *stress*. Esta modificación se puede absorber en la presión hidrostática, resultando que ambos modelos llevan a las mismas predicciones en el límite en que la fuerza volumétrica desaparece.

A pesar de que parece que se están realizando múltiples progresos en la construcción del modelo hidrodinámico, es necesario mencionar algunas de sus limitaciones actuales. Una de las importantes es la falta de predicciones en torno a la rotación de los *ripples* para ángulos de incidencia rasantes. Que el origen de esta rotación sean las fuerzas debidas al *stress*, la erosión o la redistribución, es algo que aún no se ha podido averiguar. También, algunos resultados experimentales recientes mencionados en [135], reportan sin lugar a dudas la dependencia del valor de θ_c con la combinación ión-blanco en Si [198] y en otros materiales como los que parecen en [4, 181]. Pensando en términos de las transiciones de fase termodinámicas, el valor de θ_c es similar al valor de la temperatura crítica, en la cual la longitud de onda característica diverge. Desde este punto de vista, es natural esperar que θ_c **no** sea un valor universal. En cualquier caso, este hecho continúa siendo completamente reconciliable con las descripciones hidrodinámicas. En el contexto de esta dos observaciones, debemos volver de nuevo a la Ref. [79]. En este trabajo se realiza una mezcla de aproximaciones, se comparan simulaciones de SDTrimSp con un modelo continuo. En dicho modelo, se incorpora un mecanismo de flujo viscoso confinado por la superficie junto con los mecanismos erosivos. Se han propuesto mejoras con respecto al efecto CV original, tales como una dependencia explícita con θ de la anchura de la capa amorfa. Es interesante ver que este modelo concluye que el mecanismo BH es más relevante de lo que sugieren otras aproximaciones basadas en los cráteres, y que es de hecho dominante a ángulos de incidencia rasantes donde surgen los *ripples* rotados.

2.4 Dinámica Molecular

Uno de los grandes beneficios de los modelos teóricos es que ayudan a revelar el papel que juegan los mecanismos físicos considerados. Ya sea a través de la reproducción de los experimentos o proporcionando nuevas predicciones, este tipo de modelos

proporcionan predicciones específicas que se pueden probar. Sin embargo, dado que se basan principalmente en ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, a menudo carecen de la capacidad de aportar predicciones cuantitativas que vayan más allá de tendencias o estimaciones de orden de magnitud, debido a que algunos de los parámetros en esas ecuaciones son desconocidos o no se pueden determinar fácilmente a partir de datos empíricos.

En este contexto, las simulaciones numéricas resultan ser un apoyo ideal para los modelos teóricos. Esta manera de aproximarse al problema depende críticamente de la viabilidad computacional y del nivel de descripción requerido en cada caso. Por lo tanto, la tecnología computacional determina el grado de detalle que se puede abarcar mediante simulaciones. Sin embargo, tal y como resumiremos a continuación, la gran mayoría de los trabajos realizados en esta área no se refieren al problema general de la formación de patrones por la erosión del haz iónico, sino que se han limitado a la interacción ión-materia. Esto no se debe a una falta de interés, sino más bien a la fuerte limitación computacional a la que hay que hacer frente a la hora de acceder a las escalas de tiempo macroscópicas en las que se desarrolla la evolución del patrón.

2.4.1 Mecanismos físicos participantes en IBS

A un nivel microscópico, la irradiación mediante IBS de blancos sólidos implica un gran número de procesos y mecanismos los cuales hacen que la descripción teórica precisa sea un gran desafío que requiere un modelado multiescala dados los grandes rangos de tiempo y longitud en las cuales se producen todos los procesos relevantes. Sin embargo, aquí vamos a poner de manifiesto cuales son los mecanismos físicos más importantes que han motivado nuestro trabajo.

Mecanismos involucrados en el daño iónico

Hablando de manera general, el fenómeno más significativo asociado con la irradiación iónica es la generación de cascadas de desplazamientos iónicos en el blanco producidas por el impacto de los iones energéticos. Cuando un ion colisiona con un átomo del blanco, éstos intercambian energía cinética produciendo lo que se conoce

como un *recoil*⁷ [136]. El átomo desplazado y el ion pueden inducir nuevas colisiones, y de manera similar puede suceder con los nuevos átomos desplazados. De esta manera, se genera la cascada de colisión, como una sucesión de átomos que van colisionando unos con los otros. Estos choques son de hecho complicados procesos de muchos cuerpos los cuales implican a los núcleos y los electrones tanto de los átomos del blanco como de los iones que impactan en él. En este sentido, el haz induce tanto deposición de energía como desplazamiento de materia en el sólido erosionado. Estos procesos pueden ser descritos estadísticamente cuyas propiedades detalladas dependen de la masa del ion y del blanco y, por supuesto, de la energía del ion. Por lo pronto, en cuanto a la deposición de energía, una aproximación lineal para la cascada restringida a colisiones atómicas binarias conduce a una distribución Gausiana para la forma de la cascada en torno a la traza del ion [169]. Esto concuerda bastante bien con los experimentos para energías del ion en el rango entre 100 eV y 10 keV [136]. Esta cascada de colisiones colectivas crea muchos defectos, lo cual cambia dramáticamente el orden local dentro de la capa amorfa, que es cuantitativamente muy diferente de las capas amorfas de silicio “crecidas” (ver Fig. 2.17).

Con respecto a la redistribución de material, el Si se amorfiza y se estresa bajo este tipo de irradiación [69]. La relajación parcial de los defectos, tal y como hemos mencionado antes conlleva la generación de *stress* residual el cuál se ve confinado a la capa fina y amorfa que se genera cerca de la superficie, y la cual alcanza un grosor estacionario en los primeros tiempos de irradiación para los flujo típicos considerados en [130, 92, 94]. Por otra parte, también aparecen efectos de redistribución superficiales a partir de la generación de desplazamientos permanentes de los átomos cerca de la superficie también conocidos como cráteres. La contribución potencial de estos fenómenos a la dinámica de la superficie del blanco en escalas de tiempo macroscópicas comienza a ser alcanzable mediante dinámica molecular (DM) [93, 91, 146, 147], sin embargo, parece que existen limitaciones respecto a este proceso [138, 158, 76]. En la Fig. 2.18 mostramos un único cráter simulado mediante DM para una irradiación de Si con Ar y un ángulo de incidencia oblicuo.

⁷Un *recoil* es un átomo del blanco que se mueve debido al intercambio de energía entre él y el ion por medio de la conservación del momento.

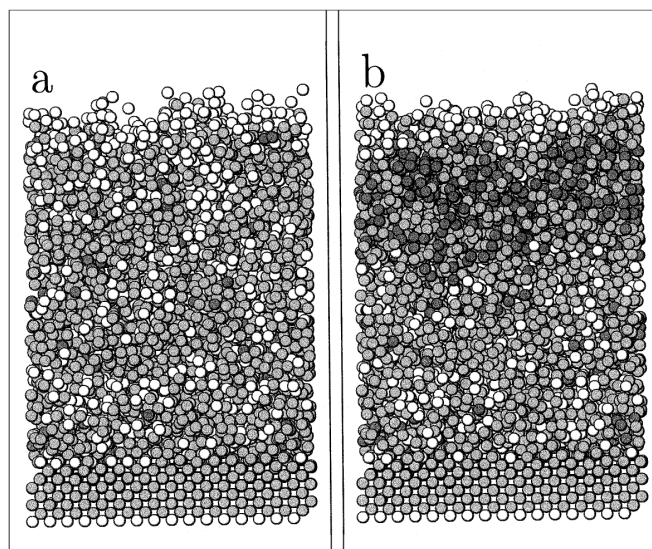


Figura 2.17: Vista de perfil (grosor $20 \text{ \AA}$) de un blanco de Si irradiado (a) antes y (b) después de una irradiación con átomos de Si a $0,1 \text{ keV}$ y una fluencia de $2,6 \times 10^{15} \text{ átomos/cm}^2$. Los átomos están coloreados de acuerdo con su número de coordinación Z_i . Blanco: infra-coordinación ($Z \leq 3$). Gris: cuatro átomos ($Z = 4$). Negro: sobre-coordinación ($Z \geq 5$). Como se puede apreciar, el efecto de la irradiación va más allá de la mera amorfización de la muestra. En este sentido, sería más correcto hablar de silicio irradiado o *dañado*, que de silicio *amorfo*. Tomado de [107].

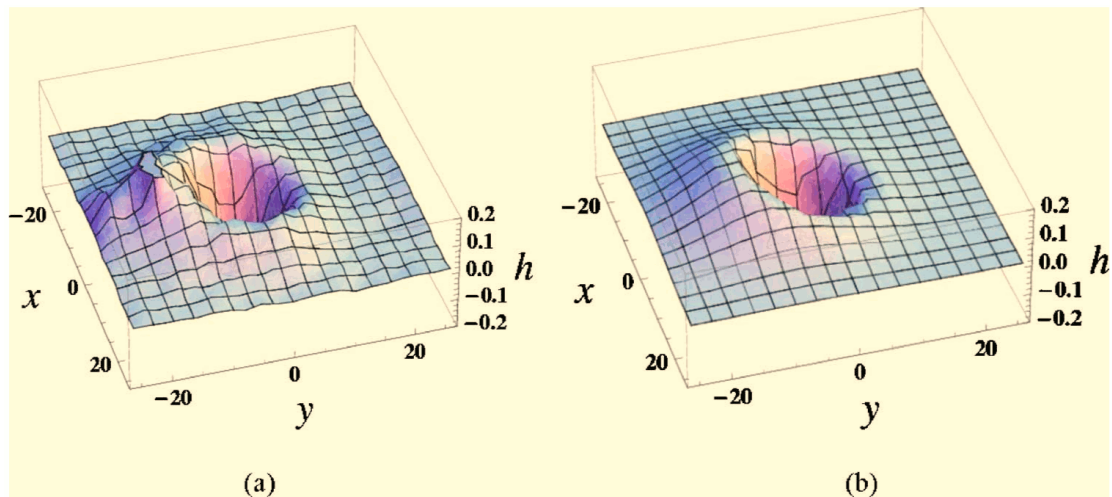


Figura 2.18: Comparación entre la forma promedio del cráter (izquierda) inducida por un único átomo de Ar a 0,5 keV obtenida mediante simulación de DM y un ajuste de una función de cráter (derecha), para un ángulo de incidencia $\theta = 28^\circ$. Todas las dimensiones están en Angstroms. Tomado de [93].

Finalmente, sólo cuando la interacción se produce en una zona suficientemente cerca de la superficie, algunos átomos reciben la suficiente energía como para romper sus respectivos enlaces y ser eyectados (*sputtered*) del blanco. Este es el efecto que en última instancia produce la erosión neta del blanco. La dependencia de la eficiencia de la erosión con la mayoría de las condiciones experimentales, como por ejemplo la energía media del ión y el flujo, la combinación ión/blanco, etc. ha sido estudiada completamente en [136]. En particular, los efectos superficiales se convierten cada vez en menos y menos relevantes conforme la energía del ion aumenta debido a que estos tienen una mayor penetración en el blanco. También para el caso de energías cada vez mayores, la principal contribución a la frenada del ion por parte del blanco cambia de una total dominación nuclear (de 100 eV a unas decenas de keV) a electrónica (por encima de los 100 keV) [136].

Mecanismos involucrados en la relajación del material

Aunque pueda resultar contradictorio, la energía cinética que se transfiere del haz de iones no solamente contribuye a sacar al sólido fuera del equilibrio local, sino que también puede fomentar los mecanismos de relajación que participan en alcanzar el

estado de equilibrio local. Uno de estos efectos más notable es la termalización local, a la cual nos referimos de manera habitual como el *thermal spike*⁸. Esto sucede de la siguiente manera, la energía que proporciona el ion produce defectos como son las vacantes y los intersticiales. Estos defectos que se crean en la cascada de colisión (o defectos residuales que ya estaban en el material debidos a cascadas anteriores o presentes en el estado inicial del blanco) se convierten en barreras de potencial que se pueden aniquilar, recombinar o migrar a la superficie, ver [43] y las referencias que contiene. La difusión de defectos puntuales y la recombinación de vacantes-intersticiales tiene un comportamiento muy complejo al cual podemos acceder mediante simulaciones de DM. Ver el trabajo de la Ref. [177] para un estudio profundo de estos fenómenos.

En particular, el papel de la irradiación mediante IBS en llamado flujo viscoso inducido iónicamente, históricamente formulado en el contexto de la relajación de la interfaz de medios fluidos por Mullins [132], solo ha sido reconocido recientemente [127]. Como se verá a continuación, en las condiciones apropiadas, este tipo de flujo puede estar restringido solamente a una capa fina por debajo de la superficie [151] (de ahí que nos refiramos a él como flujo viscoso confinado superficialmente), y de hecho puede ser el mecanismo principal de la relajación de la superficie, como se subraya en la Ref. [189].

Aparte de la fuerza externa producida por el haz de iones, las fluctuaciones térmicas también pueden propiciar mecanismos de relajación que, en general, llevan a un menguado de los daños en el material. Por ejemplo, determinadas especies (adátomos, ad-vacantes) pueden migrar a la superficie del blanco (*difusión superficial* [132]), o incluso quedarse atrapados por las barreras de energía locales de la superficie. Este fenómeno es especialmente relevante en el caso de los blancos metálicos, ver [191], para los cuales hay rangos de parámetros en los que la cinética de la difusión superficial domina por encima de la contribución del haz en lo que se refiere a la dinámica superficial inducida, pero esto va más allá del alcance de este trabajo. Ambas difusiones, la que se produce en todo el volumen y la que se produce en la superficie son procesos que se activan térmicamente y cuyas tasas muestran una dependencia de tipo Arrhenius (exponencial)

⁸Cuando un ion se frena dentro del blanco, suele generar un pequeño grupo de átomos que se “fundan” y al enfriarse se quedan en un orden y posiciones diferentes al los que estaban inicialmente

con la temperatura. De manera consecuente con ésto, se espera que sean más relevantes para temperaturas altas, aunque la competencia entre la temperatura y otros parámetros experimentales está lejos de ser trivial [191, 43, 134]. Para el caso específico del Si, tal y como se ha mencionado previamente, los experimentos realizados a una temperatura T lo suficientemente alta indican que el blanco se recrystaliza de una manera bastante eficiente, lo cual no libera necesariamente a su dinámica de inestabilidades morfológicas [27, 26].

2.4.2 Revisión los métodos de simulación numéricos para IBS

Desde una perspectiva histórica, la evolución de los rangos en los que se pueden aplicar estas técnicas varía desde sistemas muy pequeños en los que la atención se centró en la mejor elección del potencial de interacción, a las simulaciones de grandes escalas para eventos de implantación catalizadas por el interés del Si implantado para la industria de semiconductores, motivando así colecciones exhaustivas de los datos cuantitativos obtenidos por DM [185].

En términos generales, podemos distinguir entre tres aproximaciones principales, cada una de las cuales con sus propias ventajas y limitaciones.

En el mayor nivel de descripción de la dinámica de los átomos bajo irradiación se encuentran los métodos *ab-initio* (ver la Ref. [185] y las referencias en su interior). Su principal objetivo es obtener los potenciales de interacción efectivos a partir de descripciones de mecánica cuántica de las interacciones entre los iones y los átomos. Estas aproximaciones implican grandes esfuerzos computacionales y tradicionalmente han sido utilizadas para probar otros medios más aproximativos como son las simulaciones de DM o de Monte Carlo (MC) [61]. Estos métodos *ab-initio* y de la teoría del funcional de la densidad (DFT) no están muy extendidos en la irradiación de baja energía de Si dado que no pueden llegar mucho más allá de la simulación de 10^2 moléculas (ver algunos ejemplos en las Refs. [164, 83]).

En el siguiente nivel de descripción tenemos los métodos de simulación de dinámica molecular (DM). En ellos, los átomos son considerados como partículas clásicas (es decir, que obedecen las leyes de Newton) sujetas a potenciales de interacción efectivos los cuales son probados para obtener si reproducen o no los diferentes observables y

propiedades físicas como sería por ejemplo el punto de fusión. Típicamente conectan el mundo microscópico y el mundo macroscópico a través de la aplicación de la mecánica estadística [65]. A pesar de que la DM también está limitada en el tiempo y en el espacio, es computacionalmente más eficiente que los métodos *ab-initio*. No obstante, con la elección adecuada del potencial, los métodos de DM reproducen satisfactoriamente la información cuantitativa de los experimentos.

El nivel de descripción de grano más grueso (y, por lo tanto, el más rápido) es conocido como el método de Monte Carlo. En este caso, la dinámica de los eventos debe ser conocida de manera previa a la simulación y discretizada en un conjunto de posibles eventos. El muestreo estadístico de dichos eventos proporciona una manera rápida de realizar simulaciones de grandes escalas. De entre todos los métodos de MC, el más comúnmente utilizado en IBS está basado en la celebrada Aproximación de Colisiones Binarias (BCA) [170]. Los modelos de BCA en general, y los de *Transport of Ions in Matter method (TRIM)* en particular [202], son los protagonistas de la mayor parte de los trabajos relacionados con este campo. En cualquier caso, los modelos de MC más precisos requieren de un conocimiento profundo de la dinámica de los defectos. Aunque los trabajos de DM han sido escasos hasta hace bien poco tiempo, su interés ha renacido en la medida en que junto con métodos de MC se les reconoce como una manera de predecir bastante observables relevantes con una precisión razonable, especialmente a bajas energías.

2.4.3 Trayectoria histórica de los resultados de las simulaciones

Primeros trabajos: comparación entre métodos

Uno de los primeros intentos de validar los tres métodos mencionados previamente, fue el trabajo de Eckstein *et al.* [61]. En él, los coeficientes de reflexión y eyección fueron comparados para TRIM, métodos *ab-initio* y diferentes potenciales con DM (en particular los potenciales de Molière y Ziegler, Biersack y Littmark (ZBL)). Los autores mostraron que, mientras que los dos observables eran bastante similares en todos los casos, había determinadas diferencias entre ellos, lo cual limitaba el rango de validez del TRIM o la DM. Más recientemente, el BCA y la DM han sido comparados de manera muy similar en la Ref. [29].

Otro gran salto en cuanto a la validez de TRIM fue realizado por Norlund *et al.* [142]. A pesar de que está limitado por los estándares actuales, estos autores demostraron que los *recoils* no se podían simular correctamente mediante TRIM. Por otra parte, el rango de energías accesible para las simulaciones de DM también es muy limitado. Ese trabajo también abrió la puerta a mejoras específicas en el proceso de simulación que podría acelerar sus tiempos, permitiendo así que la DM sea utilizada para determinar los rangos de penetración de los iones y deposito de energías de los *recoils*.

Tal y como se sigue del trabajo pionero de la Ref. [142], determinados potenciales han sido testados haciendo hincapie en los eventos superficiales (por ejemplo, la tasa de eyección) contra los que suceden más allá de la superficie (creación de defectos) [144]. Desde una perspectiva mucho menos fundamental, el mismo grupo comparó la dinámica de los semiconductores con la de los metales. Concluyeron [145] que la mayor diferencia entre ambos es que para los primeros, el daño creado en la superficie no es excesivamente diferente del creado a nivel de volumen. Una vez que los potenciales han sido testados, se pueden usar las medidas mucho más precisas de las cascadas de colisión como una mejora de los resultados de TRIM [143].

Una vez que fue postulada la necesidad de utilizar la DM por encima de los métodos de TRIM, ha habido muchos esfuerzos por determinar el potencial optimo para predecir de manera precisa los observables experimentales. Por citar unos pocos, algunos se han centrado en la tasa de erosión [186], en el rango de penetración de los iones [167], o en las curvas de implantación de determinados dopantes [42].

Amorfización y “recocido” posteriores a la irradiación

En general, la mayor parte de los trabajos de DM en irradiación de Si realizados hasta la fecha (con notables excepciones) tienen que ver con la interacción entre un único ion y un blanco de silicio cristalino. En estos casos, hay efectos muy considerables debidos a la orientación de los planos de cristalinidad. Así, utilizando un potencial de tipo Stillinger-Weber y una novedosa manera de cuantificar el grado de desorden, en la Ref. [78] encontramos un estudio sobre el papel de la cristalinidad en la reconstrucción de la superficie y el recocido del blanco. Estos autores muestran que, a pesar del bien

conocido papel del *channeling*⁹ en la irradiación de cristales, el ángulo de irradiación no afecta significativamente en la relajación de los defectos. Este resultado es importante en la medida en que para los experimentos típicos de irradiación, el material es amorfizado mucho antes de que emerjan los patrones, apuntando así a que la relajación de los defectos es el mecanismo que produce el flujo viscoso en lugar de la existencia de direcciones preferenciales en el material.

También centrados en la dinámica de los defectos en la superficie, existen algunos trabajos dedicados al papel específico de la interacción del ion en la reconstrucción de escalones en la superficie [128] (podemos encontrar un trabajo más reciente sobre este fenómeno en la Ref. [161]) o como un medio para catalizar el crecimiento epitaxial [175].

Además, la forma específica en la que las burbujas de material amorfo se relajan está lejos de ser trivial [166, 124], motivando así la necesidad de combinar la DM con simulaciones de Monte Carlo Cinético (KMC) para los eventos de relajación, ver [156] para una profundización en estos métodos combinados. En realidad, este tipo de mecanismos de relajación en Monte Carlo Cinético han sido recientemente combinados con una descripción de BCA de la interacción de iones-sólidos por Liedke *et al.* [112]. En este trabajo la evolución tridimensional de los blancos de Si bajo una irradiación de Ar^+ a bajas energías y ángulos de incidencia oblicuos está descrita con resultados prometedores con respecto al proceso de formación de *ripples*, aunque todavía en ausencia de descripciones de la dependencia de las propiedades del patrón con los resultados experimentales.

A pesar de que la DM ha ido ganando popularidad en este contexto en los últimos años 90, descubrir cuál es el potencial que mejor se ajusta a las bajas energías ha sido estudiado analizando diferentes criterios. En la Ref. [180], basándose en la dinámica de defectos y en la medida cuantitativa del punto de fusión del Si, los autores sugieren que el potencial de tipo Tersoff es una mejor alternativa que los potenciales utilizados previamente, los binarios de tipo Molière o los también binarios aunque más complejos de tipo Stillinger-Weber.

⁹El *channeling* se produce cuando una partícula recorre grandes distancias en el interior de un material cristalino viajando justo en el espacio vacío que existe entre un plano de cristalinidad y otro

Tal y como hemos afirmado, una de las limitaciones de la DM está relacionada con el hecho de que solamente podemos simular unas cuantas colisiones atómicas, por lo tanto, los efectos acumulativos de la creación de defectos y ocasionalmente la relajación de los mismos está totalmente fuera del alcance de este tipo de trabajos. Para salvar estas limitaciones computacionales, se ha creado un gran número de software que realiza simulaciones de DM de manera eficiente. Por ejemplo, en la Ref.[109] los autores introducen un software altamente paralelizable que puede realizar simulaciones masivas. En particular, eran capaces de promediar sobre un gran número de impactos unitarios en un estado de amorfización previa estando así cerca de lo que ocurre realmente en los experimentos en los que cada uno de los iones que llega al blanco lo encuentra en estado amorfo debido al efecto producido por los impactos anteriores. Además, una vez que se produce el material amorfo, ellos eran capaces de seguir la evolución de las diferentes propiedades y promediarlas en torno a múltiples realizaciones del mismo evento. En la Ref.[109] también se enfatiza el papel crucial que juega la amorfización y la creación de defectos que fue estudiada posteriormente en [64]. De manera muy interesante, solo hay unos pocos trabajos centrados en la topografía de la superficie, en la concentración de impurezas en la misma [139, 138] y su influencia en la tasa de erosión.

Nótese que la amorfización es especialmente crítica en los semiconductores [140], dado que en los metales, los átomos pueden difundir de manera más eficiente y recrystalizar a escalas de tiempo mucho más cortas. Para solventar las limitaciones computacionales del estudio de largas dosis de irradiación iónica y poder así comprender en mayor profundidad la dinámica de la relajación de defectos dentro del material, en la Ref.[14] los autores introdujeron un esquema de simulación rápida basado en dos ideas simples: por un lado, usaban condiciones de contorno periódicas para eliminar los efectos superficiales, y por otra parte, generaron de manera artificial la distribución de velocidades de los *recoils* para disminuir la escala de tiempo típica de relajación de los eventos mientras que mantenían distribuciones de velocidades realistas.

Otra manera heurística de estudiar sistemas de escalas de tiempo grandes era emplear cascadas de colisión generadas por TRIM como condición inicial para las simulaciones de DM [68]. Este proceso permite generar topologías superficiales y compararlas con aquellas obtenidas con los diversos métodos experimentales como por ejemplo la fase

sólida epitaxial térmicamente activada.

Tal y como hemos mencionado, el efecto acumulado de los impactos iónicos produce una consiguiente amorfización del material y por tanto un comportamiento dependiente de la fluencia. Así, la mayor parte de las predicciones que provienen de las simulaciones de DM no son capaces de capturar correctamente los perfiles de rango. Para solventar esta limitación, en la Ref. [157] los autores desarrollaron un método que consideraba los efectos acumulados. En cualquier caso, la manera más directa (y precisa) de caracterizar el daño acumulado es realizar impactos consecutivos sobre el material. A pesar de que este método es prohibitivo con respecto a los tiempos de simulación que se manejan, se puede utilizar para medir determinadas propiedades como son la tasa de erosión [75] o las dimensiones de la capa dañada [75, 86], durante los primeros tiempos de formación de la capa amorfa.

Los últimos estudios enfatizan la necesidad de medir correctamente la interacción entre el daño inducido por el ion y la recristalización. De esta manera, los eventos que ocurren en tiempos relativamente largos entre impactos pueden ser reemplazados por eventos de relajación térmica producidos por el gran intercambio de potencia entre el ion y el blanco [85]. Además, la aproximación de la Ref.[85] desprecia el hecho de que la relajación es un proceso de escalas de tiempo largas en las cuales las diferentes etapas suceden en escalas de tiempo separadas por varios órdenes de magnitud [160]. Próximamente, y con el uso de los recursos computacionales que existan hasta la fecha, estos efectos a tiempos largos (amorfización y relajación de defectos) se podrán estudiar correctamente y, probablemente recibirán trabajos adicionales en los próximos años [21].

Simulaciones atomísticas en el contexto de las teorías de nanopatronaje de superficies

Hasta ahora, hemos hecho un resumen de la evolución histórica de las aproximaciones computacionales (con un énfasis especial en la DM) con la interacción ión-materia en mente. Pero ésta no es la única interacción. Éste es un problema de muchos cuerpos y también hay un gran número de trabajos con respecto a los impactos de *clusters*¹⁰ en el

¹⁰Los clusters son interacciones de átomos que se comportan como si de una única se tratara desde el punto de vista del haz.

contexto de IBS (ver por ejemplo [74] y trabajos citados en el interior).

En los últimos años, y catalizados por la promesa del IBS como una manera barata y eficiente de crear orden a escalas nanométricas, algunos autores han centrado sus esfuerzos en aquellas cuestiones que son relevantes en el ámbito de la aparición de patrones mediante IBS.

Uno de los trabajos pioneros en esta línea es el de Moore *et al.* [130]. En particular, los autores fueron los primeros en simular un gran número de impactos consecutivos (en torno a 100), los cuales les permitieron entender mejor la dinámica de formación de la capa amorfa. Más allá de caracterizar de manera detallada la formación y características de la capa amorfa, el objetivo final de este trabajo era considerar la influencia de la tasa de erosión por ejemplo en la correspondiente rugosidad de la superficie e implantación del Ar. Ver la Ref. [69] para una comprensión más profunda de los resultados de DM. En una línea muy similar, por ejemplo en la Ref. [176] se realizan simulaciones de DM considerando solo los efectos erosivos sin relajación producida por ejemplo por difusión superficial, para estudiar la estabilidad de estructuras sinusoidales preparadas previamente en la superficie de silicio. El resultado principal fue que únicamente eran estables los *ripples* de longitudes de onda grandes en contradicción con las expectativas de la teoría predominante del momento para la evolución de la topografía, es decir, la teoría de BH (ver el Cap. 5 para más detalles teóricos).

Por otra parte, el *stress* parece ser un actor muy relevante en la formación del patrón en este tipo de nanoestructuras superficiales. Desde esta perspectiva, algunos trabajos pasados se centraron en la generación de *stress* bajo irradiación iónica por medios de DM. En la Ref. [108], los autores estudiaron la relajación de un *stress* previamente aplicado en una muestra de Si, inducida por los impactos iónicos. A pesar de que los autores consideran contribuciones en el *stress* que provienen de la energía cinética (esto se ha demostrado que hace que se sobrestime el *stress* [28]), muestran de una manera convincente que la creación de defectos y el *stress* residual están relacionados con las condiciones iniciales de irradiación. Continuando en la Ref. [108], los mismo autores mostraron que la capacidad de crear defectos del ion va más allá de la amorfización del sólido cristalino [106]. Específicamente, incluso partiendo de un material amorfo, el ion es capaz de crear efectos de larga duración que afectan al rango de penetración de

los siguientes iones que alcanzan la muestra. Además, si aplicamos un *stress* externo la muestra comprimida muestra cambios en el *stress* diferentes que dependen de una manera muy fuerte de la energía del ión. Esta dependencia del *stress* con la energía ha sido observada experimentalmente por ejemplo para películas de Si hidrogenado amorfo [196].

Más recientemente, con un montaje experimental muy similar al de [130], Kalyanasundaram *et al.* [92, 94] han caracterizado la dinámica de generación del *stress* para un bombardeo con Ar de una inicialmente plana, superficie cristalina de Si. Se pueden identificar hasta tres regímenes: uno inicial después de los primeros impactos, en el cual se produce un *stress* tensil debido a la creación de vacantes superficiales e intersticiales cerca de la superficie. En el segundo régimen, el *stress* generado por el ion se convierte en compresivo; los autores lo explican por medio de los defectos producidos por la sustitución de átomos de Si con átomos de Ar. Finalmente, el tercer régimen, el *stress* alcanza un valor estacionario. La variación del perfil de *stress* con la distancia a la superficie libre les permite concluir que se observan *stresses* compresivos mayores en las regiones de mayor daño, ver Fig. 2.19. La evolución de la generación del *stress* también ha sido estudiada por otros grupos en el rango de bajas energías [154].

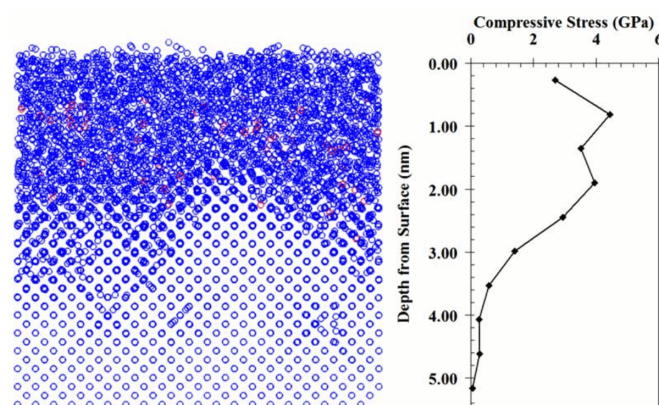


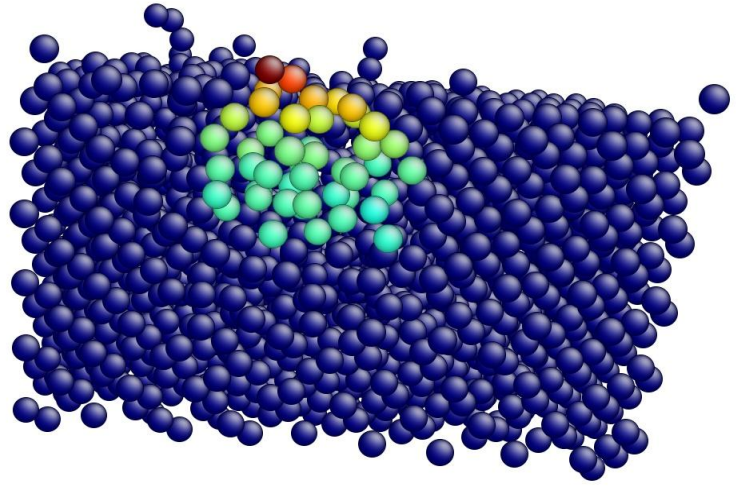
Figura 2.19: Izquierda: Silicio amorfizado (círculos azules) después de una irradiación con iones de Ar (círculos rojos) con una fluencia de $2,71 \times 10^{14}$ iones/cm². Derecha: *Stress* total como función de la profundidad. Tomado de [94].

2.5 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se ha realizado una revisión sistemática de la irradiación por IBS como método para nanoestructurar superficies de silicio. Como se ha expuesto, experimentos recientes en condiciones *limpias*, cuestionan el paradigma actual de Bradley-Harper y motivan el desarrollo de nuevas aproximaciones que den cuenta de estas discrepancias.

Por otro lado, la simulación por Dinámica Molecular se muestra como un candidato ideal para comprender los mecanismos operando a escalas microscópicas, aunque deben ser suplementadas con teorías continuas (tipo *hidrodinámico*) que permita explicar las escalas macroscópicas.

Por último, recientemente se ha apuntado al *stress* como el mecanismo principal responsable de la formación de patrones en materiales amorfizables sin contaminar, pero esta conexión necesita ser desarrollada y ampliada a partir de los datos experimentales para discernir su importancia con respecto a otros mecanismos.



3 — Objetivos y metodología

3.1 Objetivos de esta tesis

Los principales objetivos científicos de esta tesis son:

- Crear un marco de simulación basado en el software LAMMPS que nos permita estudiar los detalles microscópicos de la irradiación mediante IBS utilizando Dinámica Molecular.
- Estudiar los efectos de impactos consecutivos en el daño producido por los iones (y el consiguiente *stress* inducido).
- Formular una nueva teoría basada en la generalización de las ecuaciones de fluidos de Navier-Stokes para modelar sólidos amortizables en la correcta escala de tiempo.
- Conectar los resultados numérico-empíricos de las simulaciones de Dinámica Molecular y los parámetros de la teoría continua hidrodinámica.
- Obtener resultados cuantitativos numéricos que puedan ser testeados experimentalmente.

Además, otros objetivos metodológicos son:

- Adquirir bagaje de métodos analíticos para realizar modelos y análisis de estabilidad para teorías continuas hidrodinámicas.
- Adquirir también destreza en simulaciones numéricas basadas en Dinámica Mo-

lecular y la mecánica estadística necesaria para realizar la conexión entre la información microscópica y los observables macroscópicos.

3.2 Revisión de la metodología utilizada en este trabajo

Uno de los objetivos de este trabajo es integrar diferentes enfoques, desde experimentales a teóricos pasando por simulaciones de Dinámica Molecular. Para poder ilustrar la complejidad de dicha integración, en la Fig. 3.1 mostramos un resumen gráfico de los métodos que hemos utilizado y cómo se complementan los unos con los otros hasta conseguir predicciones que se pueden probar y que permiten validar la teoría contra los experimentos realizados por nuestros colaboradores experimentales.

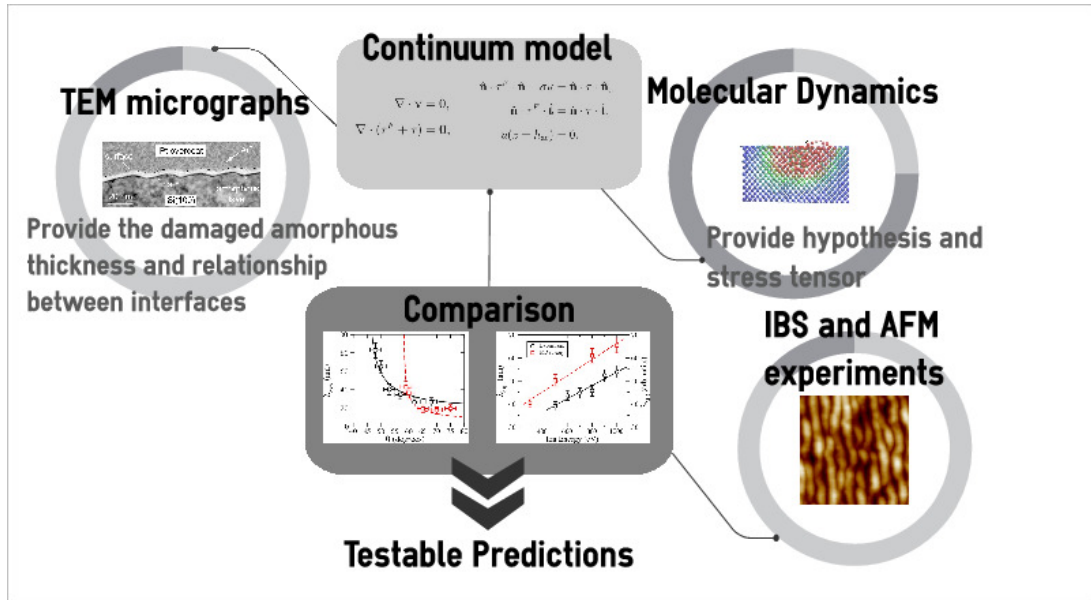
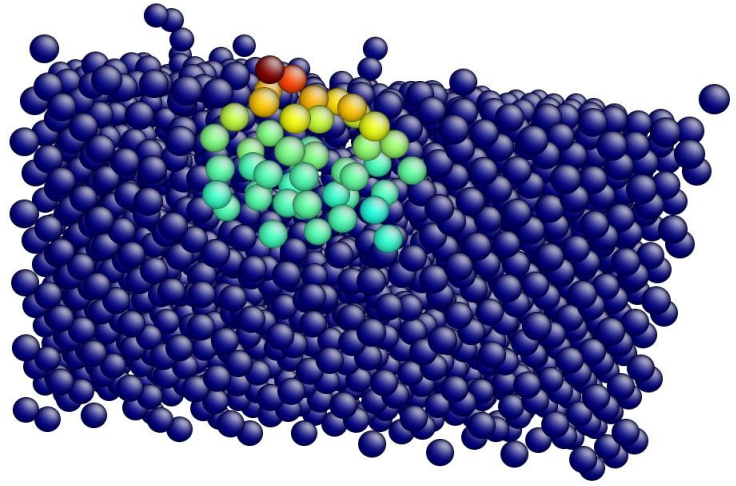


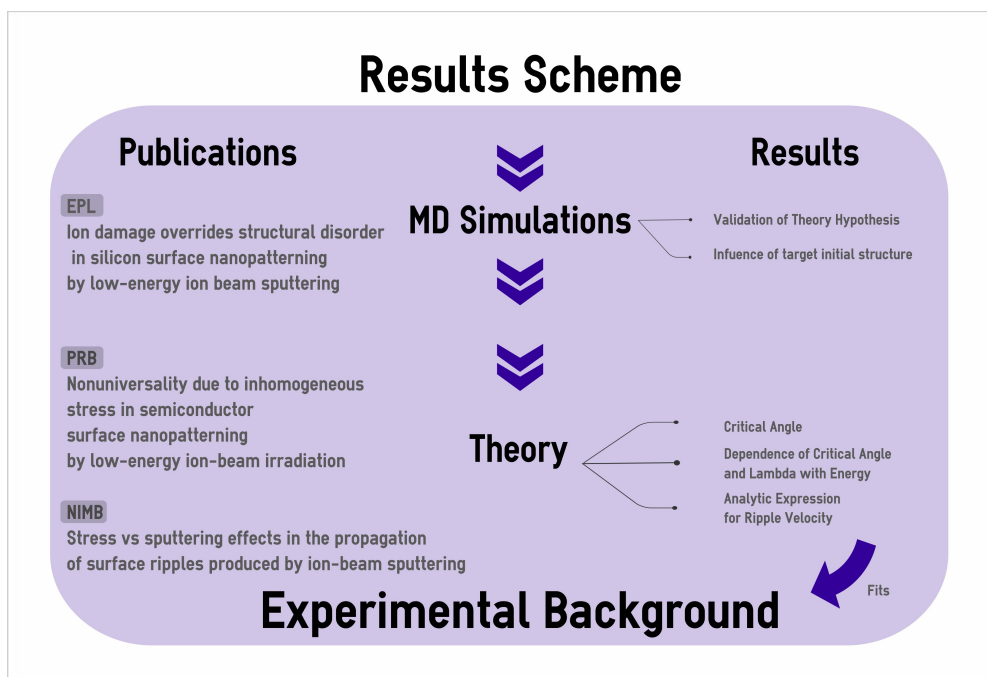
Figura 3.1: Resumen esquemático de los métodos y enfoques utilizados en este trabajo.

Dada la insuficiencia de la teoría BH para predecir los valores distintos de cero para el ángulo crítico θ_c , necesitamos recurrir a descripciones continuas alternativas. Por el momento, las llamadas funciones de cráter reemplazan la distribución espacial de la deposición de energía que se utiliza en el modelo de BH por un kernel el cuál es directamente evaluado mediante DM [147, 84] o por simulaciones de Monte Carlo de colisiones binarias [81]. Sin embargo, la consistencia de determinados enfoques de este tipo ha sido recientemente cuestionada [138, 158, 77], debido a que algunas

dependencias de las propiedades del patrón con determinados parámetros físicos no pueden ser predichas. Existen modelos hidrodinámicos para la formación de patrones mediante IBS [38, 149, 148] basados en la generación de *stress* inducido iónicamente las cuales proporcionan un marco alternativo. Sin embargo, estos modelos predicen una serie de dependencias como por ejemplo de la longitud de onda del *ripple* con la energía que ha sido validado recientemente [40]. Pero, como se ha mencionado previamente todos estos modelos conducen a un ángulo crítico $\theta_c = 45^\circ$, de manera independiente de las condiciones de energía o la combinación ión-blanco. Nuestro objetivo es mejorar estos modelos continuos a través de una más detallada implementación de los resultados de las simulaciones de DM y/o los experimentos. Posteriormente, contrastaremos las predicciones analíticas con los resultados experimentales. Éste es el enfoque combinado que ilustramos en la Fig. 3.1.



4 — Dinámica Molecular



4.1 Simulaciones por Dinámica Molecular

La simulación por dinámica molecular (DM) representa un candidato ideal para superar las limitaciones planteadas por los experimentos y las teorías del continuo. En concreto, la identificación del estado de *stress* en el blanco es una tarea experimental difícil debido a la complejidad de realizar mediciones *in situ* de la tensión local.

Además, las teorías continuas son descripciones cuyos parámetros no pueden ser fácilmente estimados a partir de primeros principios. Esta elección del método está justificada por las escalas de tiempo de las cascadas de colisión (producidas y relajadas en unos pocos picosegundos).

La integración numérica de la Dinámica Molecular clásica requiere la integración de $6N$ ecuaciones de Newton

$$\vec{F}_n = \frac{d\vec{p}_n}{dt} = m_n \frac{d\vec{v}_n}{dt} = m_n \vec{a}_n, \quad (4.1)$$

una por cada una de las N partículas (contando 3 posiciones y 3 velocidades). Por ejemplo, para el caso de fuerzas uniformes (o quasi-uniformes en un intervalo de tiempo pequeño), la solución de las ecuaciones para la partícula n -ésima es

$$\vec{r}_n = \vec{r}_{n0} + \vec{v}_{n0}t + \frac{1}{2}\vec{a}_nt^2, \quad (4.2)$$

$$\vec{v}_n = \vec{v}_{n0} + \vec{a}_nt, \quad (4.3)$$

donde $\vec{r}$ es el vector posición, $\vec{v}$ es la velocidad, $\vec{a}$ la aceleración y t el tiempo (ver Fig. 4.1). La entrada de un problema DM consiste en las posiciones y velocidades iniciales de las

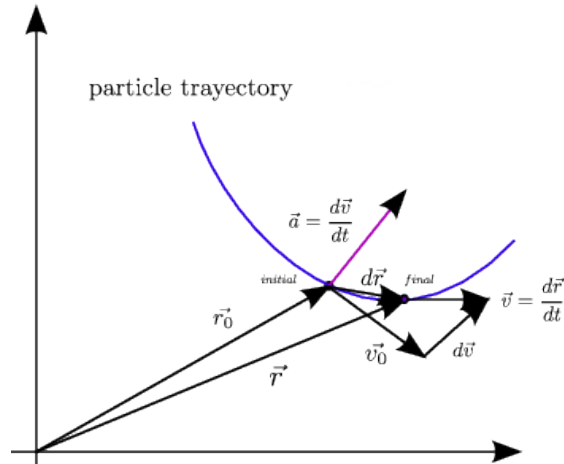


Figura 4.1: Ecuaciones diferenciales que determinan el movimiento de una partícula Newtoniana. Los vectores posición y velocidad corresponden a los vectores en las Ecs. (4.2) y (4.3).

partículas y la cuestión más importante y difícil, el potencial que determina las fuerzas ($\vec{F}_n$) entre las partículas que interactúan,

$$\vec{F}_n = \sum_{i=1}^N \vec{F}_{ni}, \quad (4.4)$$

$$\vec{F}_{ni} = \left(\frac{\partial V_{ni}}{\partial x}, \frac{\partial V_{ni}}{\partial y}, \frac{\partial V_{ni}}{\partial z} \right), \quad (4.5)$$

donde $\vec{F}_n$ es la fuerza que afecta al movimiento de la partícula n cuyas ecuaciones son integradas, $\vec{F}_{ni}$ y V_{ni} son la fuerza y la energía potencial entre la partículas n e i respectivamente.

Para un número suficientemente grande de partículas, la solución de este problema de muchas partículas puede ser intratable. Sin embargo, este problema es susceptible para la integración numérica.

En esta tesis hemos utilizado LAMMPS [159], un software de código abierto extensible que permite la integración eficiente de las ecuaciones de movimiento y la paralelización de las rutinas de integración numérica.

En particular, LAMMPS utiliza la algoritmo de integración estándar de Verlet [192] del sistema de ecuaciones diferenciales acopladas de movimiento. Sería deseable integrarlas teniendo en cuenta el número total de interacciones entre todas las partículas, pero esto es computacionalmente inmanejable. Debido a esto, LAMMPS restringe el número de interacciones a una lista de los átomos vecinos más próximos que se actualizan de forma dinámica. Este grupo de átomos, que se conoce como lista Verlet, y la inclusión/exclusión de los átomos en esta lista es controlado por una ley de corte de radio R_C .

Como LAMMPS es un código de propósito general el usuario tiene que especificar la elección del potencial, el colectivo mecánico-estadístico, la lista de átomos que actúan como barostatos, termostatos, y una larga plétora de variables codificadas en subrutinas. Este subprograma (denominado *script* o guión) se invoca a partir de una secuencia de comandos creada para cada simulación en particular. Los guiones están escritos en un lenguaje propio creado para llevar a cabo las simulaciones. Este guión llama a unas subrutinas escritas en C++ que pueden ser consultadas y modificadas por el usuario LAMMPS (ver Apéndice C para un ejemplo de los comandos que se utilizan en LAMMPS).

Los valores de las posiciones y velocidades (variables microscópicas de la problema), están conectados a una descripción macroscópica por medio de promedios estadísticos. Esto proporciona una conexión entre los grados de libertad microscópicos y las propiedades macroscópicas (los parámetros termodinámicos del sistema).

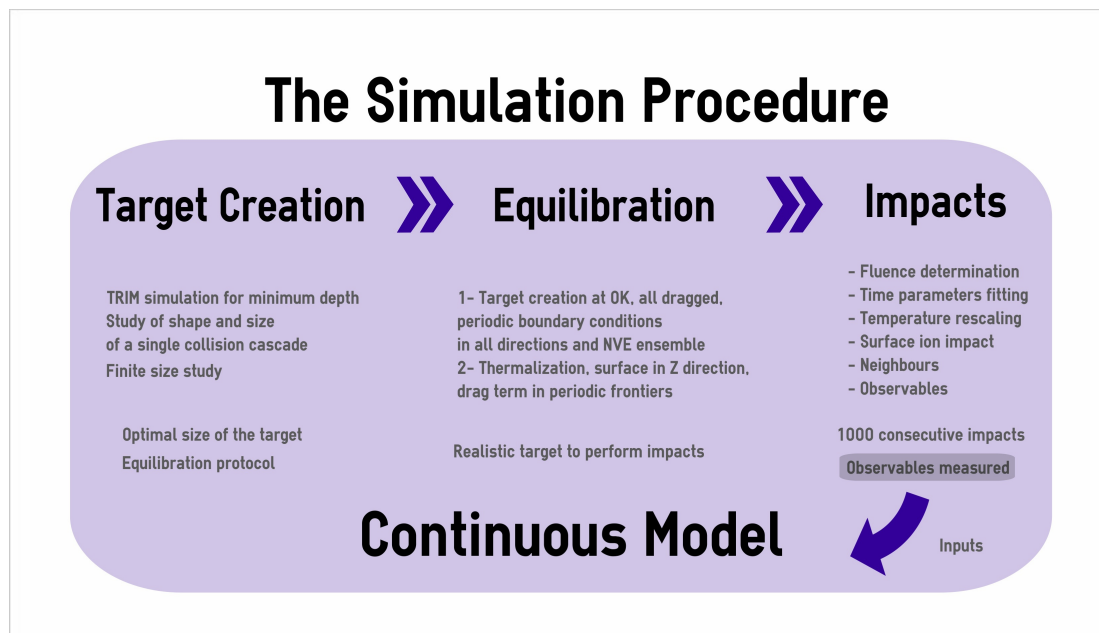
Esta conexión entre propiedades micro y macroscópicas del problema permite utilizar los parámetros termodinámicos promediados para conectar el sistema discontinuo con las ecuaciones continuas que se describen en el capítulo 5.

En la tabla 4.1 se muestra la conexión entre los micro y macro-mundos [65] relevante para nuestro trabajo.

Magnitud	Relación entre magnitudes micro y macroscópicas
Temperatura	$T = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{m \vec{v}_i(t) ^2}{k_B N_f} \right\rangle$
Presión	$p = \frac{N}{V} k_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle$
Energía Total	$E = E_{kinetic} + E_{potential}$
Tensor de stress: ab componente del átomo i	$\tau_{ab} = - \left[\frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_p} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b}) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_b} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b}) + \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_a} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b}) + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_d} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b} + r_{4a} F_{4b}) + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_k} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b} + r_{4a} F_{4b}) \right]$
Número de coordinación de i	$N_c = \sum_{n=1}^{N_{nn}} 1$
Densidad	$\rho = N/V$
Función de Distribución Radial	$g(r) = \frac{1}{\rho} \langle \sum_{i \neq 0} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \rangle = V \frac{N-1}{N} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \rangle$

Cuadro 4.1: Notación: N número total de partículas, m masa, $\vec{v}_i$ velocidad de la partícula i , t el tiempo, k_B constante de Boltzmann, N_f grado de libertad, V volumen total, $\vec{r}_i$ vector posición de la partícula i , $\vec{F}_i$ vector fuerza de la partícula, $E_{kinetic}$ energía cinética total, $E_{potential}$ energía potencial total, N_p vecinos del átomo i , N_b número de átomos enlazados, N_a átomos que contribuyen con ángulo, N_d átomos con contribución dihedral y N_k átomos con contribución impropia.

4.1.1 El método de Simulación



Los problemas de la física de estado sólido requieren unas predicciones exactas procedentes de simulaciones de DM. La precisión alcanzada por esas simulaciones depende de manera crucial en la elección de la potencial de interacción entre las partículas. Nuestro problema aquí no es sólo la eficiencia, sino también la precisión. Es decir, necesitamos realizar simulaciones realistas de los efectos de un ion de gas noble impactando sobre un blanco de silicio. Basado en trabajos anteriores, los tres potenciales más ampliamente utilizados son Stillinger-Weber (en lo sucesivo, SW) [174], Tersoff [184] y Tersoff interpolado con Ziegler-Biersack-Littmark (en lo sucesivo, Tersoff/ZBL) [41]. Hay una breve descripción de los tres potenciales en los Apéndices.

En la presente tesis, hemos elegido potencial Tersoff para simular el blanco de silicio y lo hemos interpolado con ZBL con el fin de dar cuenta del movimiento rápido de los iones en las primeras etapas post-colisión. Esta elección se ha basado en la obra de Süle y Heinig [176] que también tuvieron en cuenta las comparaciones anteriores entre SW y Tersoff realizados en la Ref. [88].

En esa referencia, explican que ambos potenciales tienen ventajas y desventajas, pero Tersoff se ha demostrado que es el mejor para capturar la relajación elástica del material. Esta virtud, junto con la interpolación ZBL (que captura de manera precisa los eventos de transferencia de fuerza entre los átomos durante las primeras etapas de las

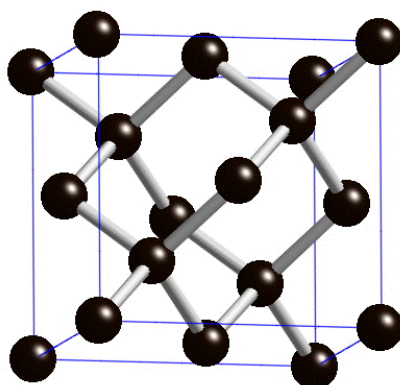


Figura 4.2: Estructura cristalina cúbica de diamante.

colisiones), hace que Tersoff / ZBL sea nuestro potencial elegido a lo largo de la tesis.

Como muestra el diagrama esquemático de la figura al principio de esta sección, la parte de simulación de DM involucra tres pasos:

- Creación del blanco
- Equilibrado
- Realización de los impactos consecutivos

Creación del blanco

Con el fin de comprender el efecto exclusivo de la irradiación con iones, el primer paso consiste en la creación de un blanco de silicio cristalino (c-Si, en lo sucesivo), sin defectos y de manera similar al caso experimental. En particular, sus átomos están (idealmente) distribuidos en una red cúbica tipo diamante, como muestra la Fig. 4.2. La cristalografía característica es cúbica centrada en caras (fcc) con un *motivo* formado por dos átomos unidos con un enlace tetrahédrico en cada celda primitiva, y separados por $\frac{1}{4}$ de la anchura de la celda unidad en cada dimensión [103]. Esta estructura es la estable para c-Si. Estos átomos están descritos por partículas puntuales con número atómico Z , siendo su tamaño modelado de manera implícita a través de la parte repulsiva del potencial de interacción.

Para ilustrar nuestro procedimiento de simulación, describimos todos los pasos para el siguiente ejemplo (representativo de nuestro estudio). Por ejemplo, la simulación de un único impacto de un ion de Xenón a 300eV (Xe^+) en incidencia normal sobre c-Si

(ver Fig. 4.6), requiere definir una escala apropiada para reducir los efectos de tamaño finito. Aquí, hemos utilizado los siguientes pasos/criterios:

- 1) Realizamos una simulación de Monte-Carlo usando TRIM [201] para obtener una estimación del rango característico de la longitud de penetración del Xe^+ sobre el blanco de c-Si. Esto proporciona una cota inferior para el tamaño del sistema en la dirección Z del haz incidente (en la dirección normal).
- 2) Los tamaños X e Y se eligen para que sean lo suficientemente grandes para garantizar el tamaño lateral de la cascada de colisión (de nuevo, estimada con TRIM).

Como queremos entender el efecto acumulativo de muchos impactos independientes y secuenciales de iones, tenemos que utilizar el mismo sistema mientras se cambia la ubicación de cada nuevo impacto. Este estudio del daño acumulado es, no sólo una aportación novedosa de esta tesis, sino también una aproximación más cercana a los experimentos reales. Sin embargo, esto también impone una limitación de cálculo adicional. En otras palabras, cada comparación *experimental* requiere unos 1000 impactos lo que se traduce en simulaciones 3 órdenes de magnitud más largas (en contraste con las simulaciones de impacto individuales). Con el fin de mantener un equilibrio razonable entre la precisión y la tratabilidad, elegimos finalmente un bloque de $4,89 \times 4,89 \times 108,26 \text{ nm}^3$, que es el tamaño mínimo que cumple con los requisitos 1) y 2).

Equilibrado

El siguiente paso a dar después de que el bloque haya sido creado, es establecer los parámetros que reproducen con mayor fidelidad las condiciones encontradas en los experimentos.

1. Condiciones de contorno periódicas (ppp) y colectividad isobárica (NPT)

Se crea una caja con condiciones de contorno periódicas en las tres direcciones del espacio. Inicialmente, el Si tiene una estructura cristalina cúbica de diamante. Se aplica un barostato con 0 Pa y 300 K durante 15 ps. En este momento, podemos ver que la presión alcanza el equilibrio y hay sólo oscilaciones alrededor del valor medio (0 Pa). La orientación cristalográfica de la superficie es [001], pero esta característica se convierte en irrelevante tras un número suficientemente grande de impactos que dañen la superficie.

2. Condiciones de contorno periódicas (ppp) y colectividad microcanónica (NVE)

Eliminamos la restricción sobre la presión y la aplicamos sobre el volumen y la energía. Se deja el blanco evolucionar durante 15 ps. En esta etapa es necesario ver que el cambio en la colectividad no afecte a la estabilidad de la presión. De esta manera podemos ver que los cambios a lo largo de la próxima etapa se deben únicamente a la relajación de la superficie libre en el eje Z. Este cambio en la presión solamente puede ser debido a la aparición de un nuevo defecto, la propia superficie libre y la reconstrucción posterior de la misma.

3. Superficie libre (condiciones de contorno periódicas en X e Y y libre en Z (pps)) y colectividad NVE

Esta es la última etapa y en ella sólo liberará la coordenada Z. La superficie libre aparece porque eliminamos la periodicidad en esta dirección. Dejamos que el bloque se equilibre durante un nuevo intervalo de 15 ps.

Cuando se crea el bloque pueden aparecer ondas de sonido asociadas con el tamaño finito del sistema. Para cuantificar estas ondas de sonido, hemos llevado a cabo un conjunto adicional de simulaciones con tamaños variables del sistema, con el objetivo de conocer su impacto en la frecuencia, amplitud y el valor medio de la oscilación de la presión.

El estudio se realizó como sigue: creamos un bloque en forma cúbica con tamaños que van desde 5 celdas unidad (correspondientes a 2.71 nm) a 40 celdas unidad (21.72 nm) en intervalos de 5 en 5 celdas y se comparan las principales características de las oscilaciones (valor medio, amplitud y frecuencia) utilizando la Transformación Rápida de Fourier (FFT).

Como mostramos en la Fig. 4.3, las tres magnitudes características de la oscilación dependen fuertemente del tamaño del sistema, L . Típicamente, escalan como $1/L$.

Si bien, idealmente, elegiríamos $L \rightarrow \infty$, tenemos que alcanzar un compromiso entre la precisión numérica del esquema de integración y la eficiencia (escala) computacional. Basándonos en las restricciones descritas más arriba, basadas en TRIM, se puede ver que un sistema de tamaño $9 \times 9 \times 20$ celdas unidad, que corresponde a un sistema físico de dimensiones $4,89 \times 4,89 \times 10,86 \text{ nm}^3$ satisface dicho compromiso (siendo lo suficientemente grande para evitar los efectos asociados a la propagación de ondas

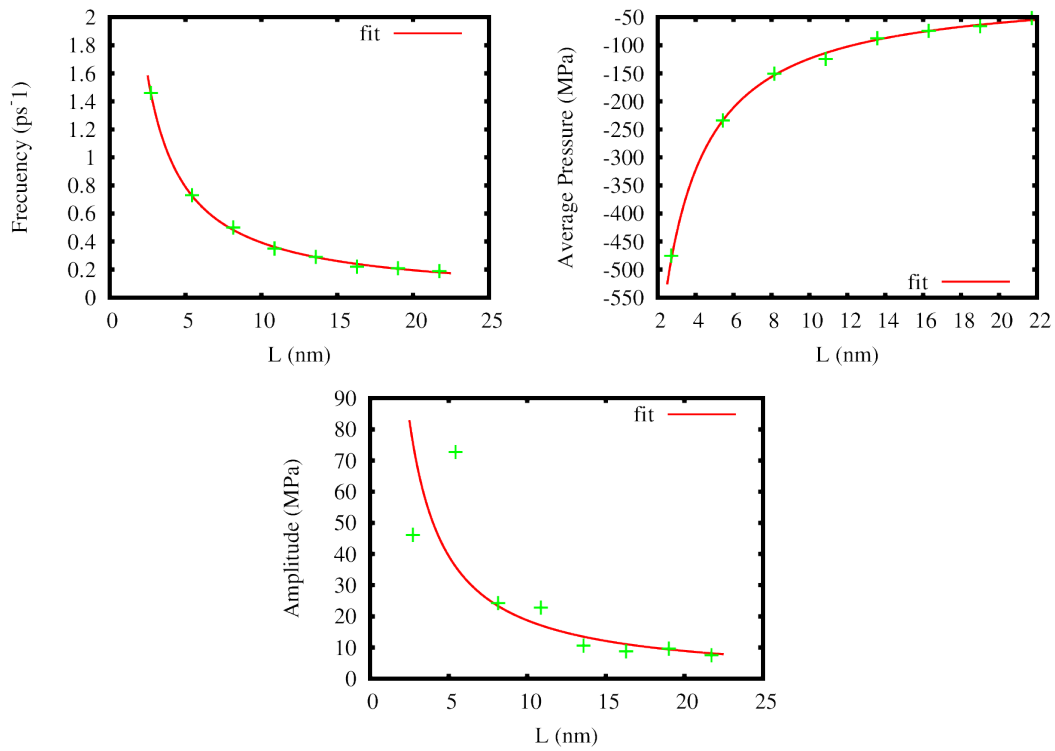


Figura 4.3: Dependencia de las tres magnitudes importantes para cuantificar las ondas acústicas con el tamaño lateral del sistema L . El efecto de tamaño finito afecta fuertemente a la presión por lo que es muy importante alcanzar un compromiso entre la eficiencia computacional y la precisión. Los símbolos verdes representan valores de simulación y las líneas sólidas son una guía visual que escala como $1/L$.

acústicas en la muestra).

Sin embargo, los puntos descritos anteriormente en los pasos 1-3 no eliminan por completo las oscilaciones así que es necesario aplicar restricciones adicionales en algunos de los átomos. En particular, forzar a algunos átomos en los límites laterales para que se comporten como termostatos de tipo Langevin, utilizando la teoría de osciladores armónicos amortiguados. En particular, un oscilador amortiguado genérico obedece a la ecuación de movimiento

$$k\mathbf{x} + m\ddot{\mathbf{x}} = -r\dot{\mathbf{x}} \quad (4.6)$$

donde $\mathbf{x}$ es el vector de posición, k es la constante elástica de cada oscilador y r es un parámetro libre que controla el término de amortiguamiento. La parte derecha de la ecuación representa una contribución *viscosa*, proporcional a la velocidad de acuerdo al teorema de fluctuación-disipación (ver Apéndice D para los detalles).

Impactos

En esta sección, describimos todos los mecanismos físicos y métodos utilizados para simular cada impacto iónico. La simulación completa consiste en 1000 impactos consecutivos, pero cada uno sigue exactamente la misma estructura. La única diferencia entre los impactos es la ubicación en la superficie donde el ion alcanza el blanco de Si.

Con el fin de extraer los observables macroscópicos que son consistentes con las observaciones experimentales, tenemos que establecer y calcular los siguientes parámetros de simulación:

- **Parámetros de tiempo**

En este sistema, hay dos escalas de tiempo diferentes. Las primeras etapas del impacto, donde se produce la cascada y los átomos se mueven rápido y, la segunda, cuando los defectos relajan y hay poco movimiento atómico.

LAMMPS tiene una funcionalidad en la que el paso de integración (*timestep*) se controla de manera adaptativa. El criterio usado en la Ref. [190] se ajusta a las condiciones de nuestra simulación. Así, el paso temporal debe ser lo suficientemente pequeño para que las partículas más rápidas no puedan desplazarse más de un 5 % con respecto a la distancia al vecino más próximo. Asimismo, no debe exceder un máximo (asociado a la convergencia del algoritmo) de 0,001 ps.

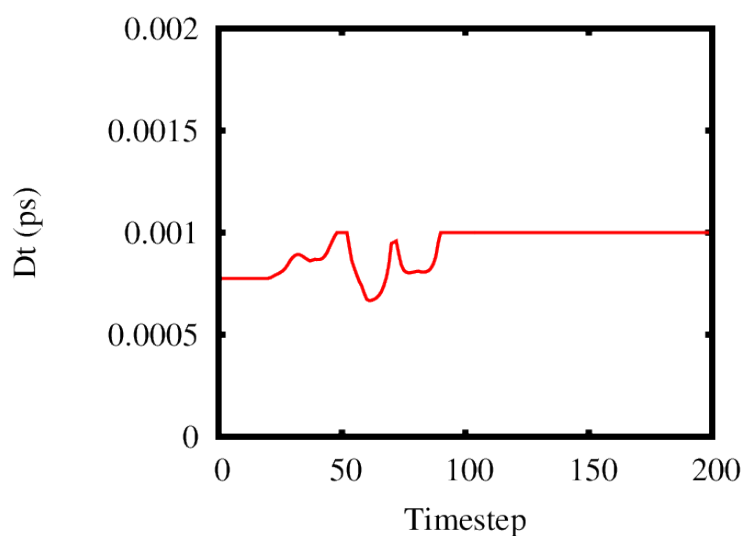


Figura 4.4: Evolución del paso de integración temporal, Dt , en las primeras etapas tras el impacto del ion. Nótese que al comienzo del proceso, está constantemente cambiando para adaptarse al movimiento rápido del ion y los primeros *recoils*. Posteriormente, el paso de integración alcanza un valor estacionario.

En la Fig. 4.4 se puede ver cómo el paso de integración temporal es menor en los primeros instantes tras la colisión y lentamente converge a un valor estacionario que es el máximo valor permitido. Este simple ajuste de tiempo, mejora significativamente el tiempo de simulación sin tener un impacto importante en la precisión, lo que nos permite realizar simulaciones más largas.

Es destacable que entre los impactos, en un experimento real, el sistema tiene tiempo para relajarse y alcanzar un estado de equilibrio de presión y temperatura entre los impactos. Debido a las limitaciones computacionales, no tenemos acceso a esos tiempos largos entre los impactos, por lo tanto, nuestra hipótesis de trabajo es que una vez que alcanza un valor constante de la presión, no debemos esperar a que la temperatura llegue a su estado de equilibrio. Suponemos que si ningún átomo está a una temperatura por encima de la temperatura de *fusión* (1687 K), no habrá cambios estructurales importantes si cambiamos la temperatura escalándola al valor ambiental, como se recomienda en la Ref. [108]. En nuestro ejemplo, esto ocurre 6 ps después del impacto (ver la figura 4.4.).

■ La localización del punto de impacto del ion

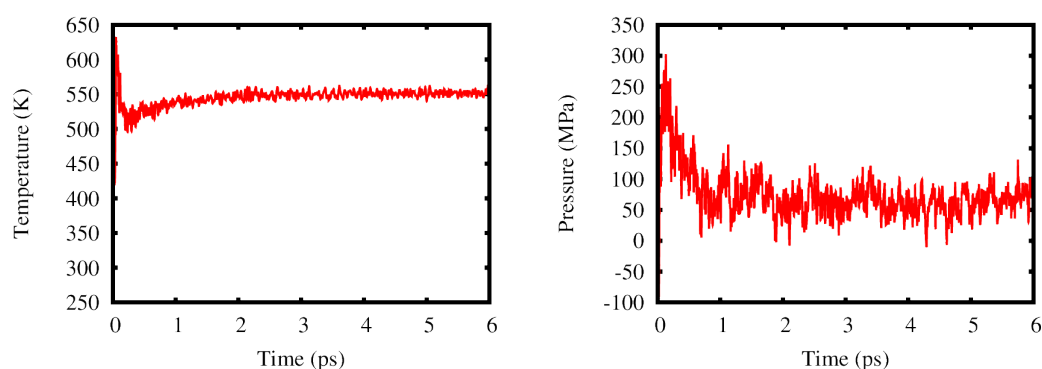


Figura 4.5: Panel izquierdo: Evolución de la temperatura después de un impacto. Panel derecho: Evolución de la presión promedio después de un impacto. Como se muestra, la temperatura y la presión cambian rápidamente al comienzo de la simulación (tras el impacto) y progresivamente evolucionan hacia pequeñas fluctuaciones en torno a un valor promedio.

Como ya hemos comentado, la única diferencia entre los impactos consecutivos es la posición en la que el ion incide en el blanco. Generamos dos números aleatorios uno para cada dirección XY con el fin de tener un impacto sobre toda la superficie libre. Sólo hay una restricción: no permitimos que la cascada alcance ni el contorno lateral ni la zona en la que están los termostatos (átomos amortiguados), lo que no sería realista. Para lograr eso, generamos una posición aleatoria (véase el Apéndice C) dentro de la “zona de seguridad”, dejando 3 unidades de celdas fuera de los límites. Téngase en cuenta que, por las energías utilizadas en esta tesis, el tamaño lateral de la cascada de colisiones es aproximadamente 1 nm).

■ La lista de “vecinos”

La lista de vecinos en una simulación DM es uno de los puntos centrales que debe ser controlado para reducir los cuellos de botella de cálculo. Ésta es una lista que registra con qué átomos están interactuando los demás. Dos parámetros deben especificarse para construir y actualizar esta lista: su longitud (es decir, cuántos vecinos se almacenan en la lista), y el tiempo de actualización (con qué frecuencia se actualiza la lista). El equilibrio apropiado de estos dos factores es más un arte que una ciencia. Dado que las partículas se mueven rápido almacenamos 100 átomos en cada lista. Siguiendo este criterio, definimos r_c , es decir, un radio de corte con centro en cada átomo.

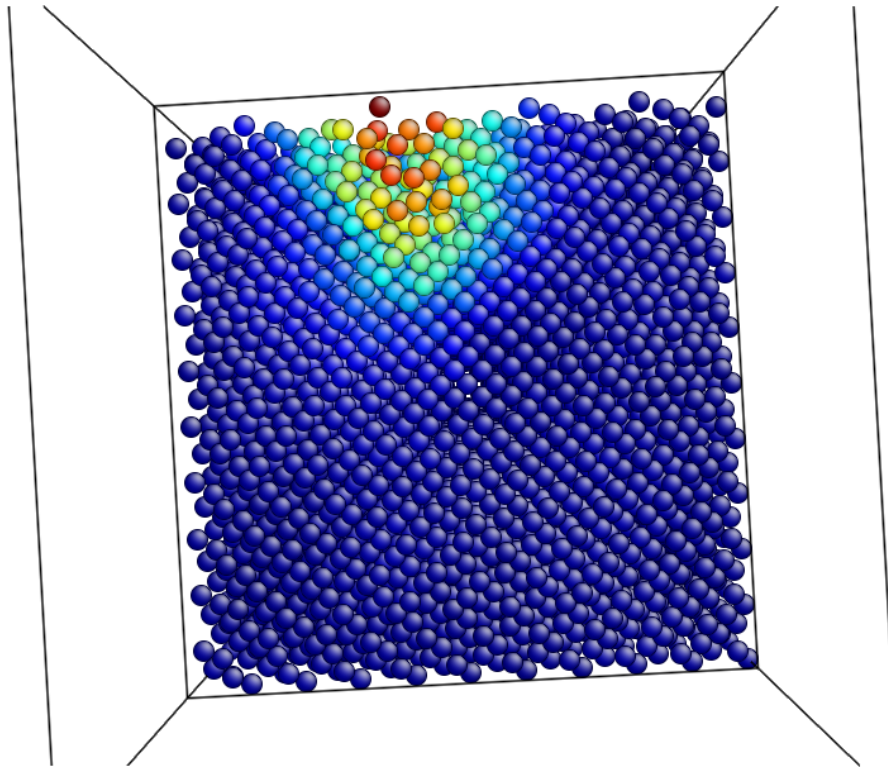


Figura 4.6: Cascada de colisión realizada por el impacto de un ion de Xenón a 300eV sobre c-Si. Los colores representan la temperatura de los átomos (el rojo para los más calientes y el azul para los más fríos).

■ Observables

- Temperatura

El primero de los observables que controlamos es la temperatura. Dado que las propiedades de la masa son las que nos interesan, sólo se calcula la temperatura de los átomos dentro del *bulk* (es decir, se excluyen los átomos en el contorno).

Ver la figura 4.7 para apreciar lo grande que es el error que se puede cometer según se mida la temperatura con y sin los bordes.

- El “*stress*”

El *stress* en nuestro caso-ejemplo (Xe→Si, 300 eV) se muestra en la Fig. 4.8. Fijamos el origen de la coordenada vertical, z en la propia superficie del blanco de c-Si (entendida la superficie como el conjunto de átomos con coordenada vertical más alta) y tomando como positivo el eje paralelo a la

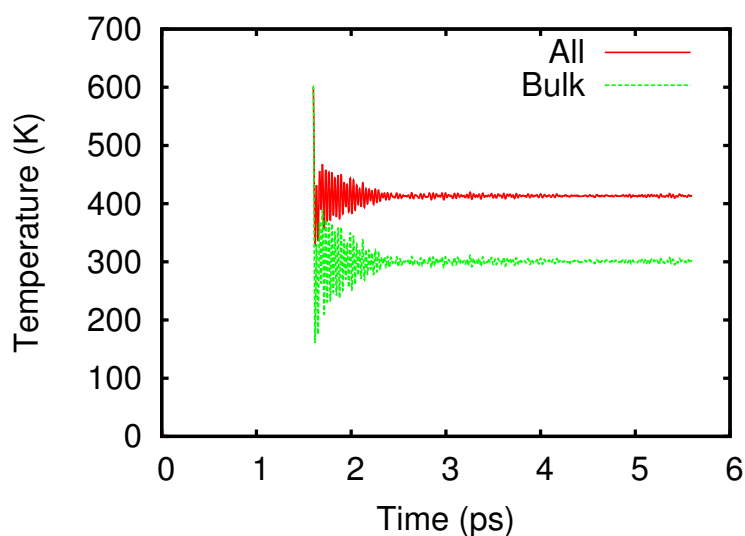


Figura 4.7: Nótese la diferencia entre las dos medidas. La temperatura real sólo se puede medir en el *bulk* ya que los bordes de la caja de simulación están formados por átomos termostato.

normal a la superficie en la dirección de la trayectoria inicial del ion (es decir, positivo representa *hacia adentro del material medido desde la superficie*). Para medir los valores promedio del stress a diferentes profundidades, la medida se realiza como sigue:

- i) Dividimos el bloque en *cortes* que contengan sólo la zona central del blanco (el *bulk*) y evitamos las contribuciones de átomos de los bordes (los termostatos).
- ii) Cada corte contiene unos 50 átomos aproximadamente y sus propiedades se promedian (llamemos a esto, promedio espacial).
- iii) Tomamos 1000 pasos de integración temporal (con paso máximo $dt = 0,001$ ps) y promediamos temporalmente las 6 componentes del tensor de *stress* (nótese que el tensor de *stress* es una matriz simétrica).
- iv) Finalmente, repetimos los pasos i)-iii) 100 veces (llamemos a éste, promedio sobre realizaciones).

La última consideración es que, para evitar contribuciones artificiales al tensor de *stress*, debemos medir el mismo sin la contribución del *virial* (contribución cinética) como se discute en la Ref. [28] y se recoge en la Tabla 4.1.

4.2 Resultados

4.2.1 Hipótesis microscópicas extraídas de la Dinámica Molecular

Nuestras simulaciones nos permiten establecer algunas conclusiones acerca de las propiedades del tensor de stress microscópico. Es interesante notar que estas conclusiones son muy difíciles de obtener experimentalmente y que, por tanto, representan un avance importante en nuestra comprensión a nivel atómico del proceso. Desde un punto de vista práctico, estas conclusiones sirven, a su vez, como hipótesis del modelo continuo que discutiremos en el capítulo 5.

Podemos resumir dichas hipótesis en los siguientes puntos:

- (i) El tensor de stress microscópico, τ , tiene una traza prácticamente despreciable [56]. Además, las componentes perpendiculares a la dirección de haz incidente son iguales. Combinando ambos resultados, podemos concluir que la capa amorfa se comporta de manera **incompresible**.
- (ii) Como se postuló en la Ref. [56], el tensor de *stress* para el caso de incidencia con un ángulo θ se describe de manera adecuada (aunque aproximada) mediante una rotación del mismo tensor obtenido en incidencia normal ($\theta = 0$) [56].
- (iii) Más allá de algunas simplificaciones previamente reportadas en la literatura [38, 40], las componentes τ_{ij} dependen de manera no trivial de la distancia a la superficie libre, como muestra la componente τ_{zz} en la Fig. 4.8a). En particular, diferentes contribuciones al *stress* inducido por irradiación ocurren en la superficie y en el volumen del material irradiado.
- (iv) La dependencia con la energía de $\bar{\tau} = \text{Traza}(\tau + \tau^F)$, donde τ^F es la contribución *fluídica* estándar al stress [ver Eq. (5.3)], sigue de manera precisa (a estas energías) la fórmula de *scaling* de Davis [60], no siendo particularmente sensible al mecanismo de relajación de defectos que se trata de modelar. Así, diferentes alternativas [196] son también compatibles con nuestros resultados numéricos para el rango de energías simulado, como muestra la Fig. 4.8b). Cabe aclarar que, en este trabajo, consideramos negativo (respectivamente, positivo) el *stress* total ($\bar{\tau} + \tau_{zz}$) cuando el efecto de la irradiación sobre el blanco es compresivo (respectivamente, tensil).

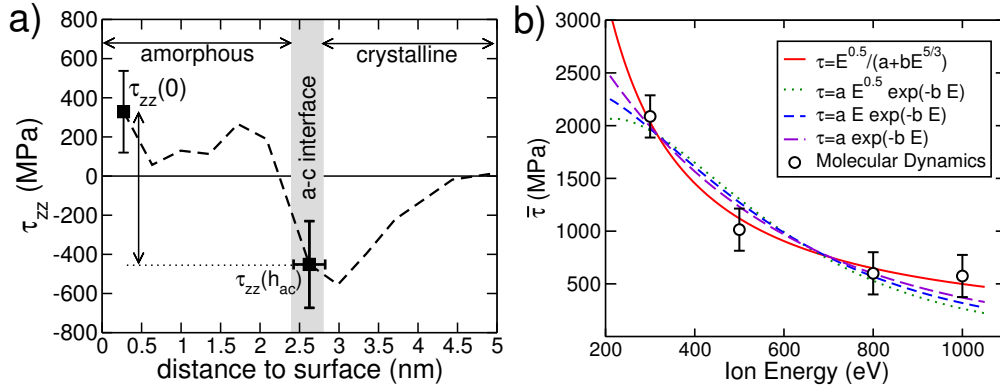


Figura 4.8: Simulaciones de DM de $\text{Xe}^+ \rightarrow \text{Si}$: a) Elemento diagonal del tensor de *stress exeso* en la dirección normal a la superficie (paralela al haz), τ_{zz} para una energía de irradiación de $E = 300\text{eV}$. Nótese que la distribución de stress no es uniforme. b) Dependencia de $\bar{\tau}$ con la energía del ion (los círculos corresponden a los datos de simulación). En este rango de energías, los resultados numéricos son compatibles con distintos modelos de relajación de defectos [196], como se indica en la leyenda. El scaling de Davis [60] (línea sólida) parece capturar los resultados de simulación de manera más precisa.

4.2.2 El papel de la intercara amorfo-cristalina

Otro beneficio de las simulaciones de DM es que ayuda a investigar en detalle el papel de la condición estructural en la formación de nanopatrones por irradiación de iones. Específicamente, podemos evaluar la influencia de orden estructural atómico en la formación de patrones en incidencia oblicua a 500eV . Para este fin, comparamos resultados sobre tres tipos de blancos: mono-cristalinos, amorfos y pre-implantados con Si. A pesar de las diferencias en términos de orden estructural, y en contraste con resultados previos para energías bajas y medias, la dinámica superficial resulta cuantitativamente idéntica en todos estos sistemas. Esta invariancia se puede explicar a través de la DM siguiendo en detalle la evolución del blanco en las primeras etapas de la irradiación y como detallamos a continuación (en la Tabla 4.2 se recogen los sistemas estudiados).

Como anticipo de los resultados, se puede concluir que la capacidad del ion incidente de crear defectos se superpone a cualquier tipo de orden local pre-existente en la muestra,

Cuadro 4.2: Resumen de los distintos tipos de blanco de Si utilizados en esta tesis. El grosor inicial en el caso pre-implantado corresponde al efecto de los iones indicados entre paréntesis en cada caso previos a la irradiación a baja energía.

Descripción de la muestra	Etiqueta	Grosor desordenado
Silicio cristalino Si(100)	c-Si	–
Silicio amorfo <i>crecido</i>	a-Si	$\simeq 1,2 \mu\text{m}$
Si pre-implantado con 200 keV Ar ⁺	i-Si(Ar)	$\simeq 330 \text{ nm}$
Si pre-implantado con 150 keV Si ⁺	i-Si(Si)	$\simeq 240 \text{ nm}$

lo que ayuda a entender la mencionada invariancia del tipo de blanco.

Para probar esto cuantitativamente, hemos estudiado (en comparación con resultados experimentales) la irradiación con iones de Ar⁺ a 500 eV en incidencia oblicua con cuatro condiciones estructurales distintas¹. Así, y en colaboración con el grupo experimental del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC) hemos podido conectar las observaciones macroscópicas con las de simulación. En particular, los investigadores del ICMM han realizado el análisis superficial mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM) *ex-situ*. Experimentalmente se observa cuantitativamente que en las condiciones de irradiación descritas, el sistema evoluciona de la misma manera después de un breve transitorio inicial, lo que permite concluir el siguiente resultado (no trivial): la formación de nano-patrones por irradiación no depende del estado inicial de preparación de la muestra sino de su composición. Como veremos en el siguiente capítulo, un modelo continuo permite, además, entender el papel del flujo viscoso en esta independencia del estado inicial del blanco.

Las figuras 4.9(a)-4.9(d) recogen los resultados experimentales (micrografías obtenidas por AFM) obtenidas después de 20 minutos de irradiación con Ar⁺ a 500 eV para los sistemas recogidos en la Tabla 4.2. Más allá de la comparación visual, la Fig. 4.9(e) recoge la densidad espectral de potencia (PSD) para los cuatro sistemas. Estos

¹ Todo el trabajo experimental discutido en este y el capítulo siguiente no constituyen parte del trabajo de esta tesis, sin embargo, gran parte de dicho trabajo experimental ha sido suscitado por nuestros resultados.

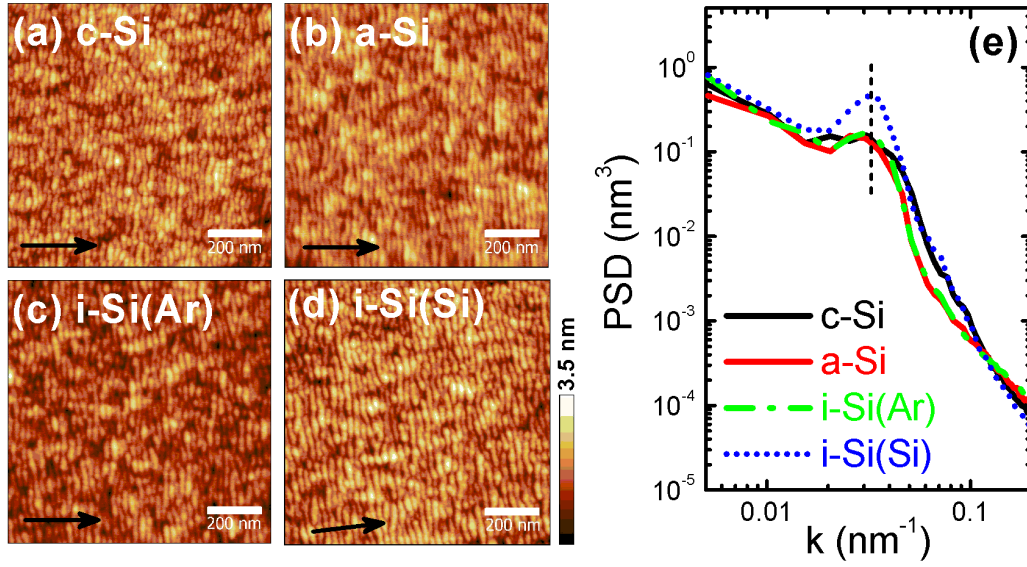


Figura 4.9: (a-d) Imágenes obtenidas por microscopía de fuerzas atómicas (AFM) de nano-ripples producidos por IBS después de 20 minutos de irradiación de cuatro blancos distintos, resumidos en la Tabla 4.2. Las flechas indican la dirección del haz incidente de iones de Ar^+ . (e) Densidad espectral de potencia (PSD) de las morfologías mostradas en las figuras (a-d).

resultados experimentales revelan la independencia del patrón respecto al estado inicial del blanco.

La figura 4.10 muestra la evolución de la longitud característica del ripple, ℓ [Fig. 4.10(a)] y la rugosidad de la superficie ω [Fig. 4.10(b)]. Cabe destacar que los cuatro sistemas muestran la misma dinámica cuantitativamente (dentro de las barras de error), a pesar de partir de estados atómicos notablemente distintos. De hecho, para el caso de silicio pre-implantado (i-Si), la existencia de una intercara irradiada-pristina (que se alcanza después de 100 minutos de irradiación, como muestra la flecha verde en la Fig. 4.10) no se distingue respecto a los demás casos, a diferencia de los resultados experimentales en la Ref. [110]. Nuestros resultados muestran que el tiempo en el que el patrón comienza a formarse ocurre ligeramente después en el caso de un blanco amorfo pero, una vez que la inestabilidad emerge, la dinámica del patrón es similar en todos los casos.

Con el fin de comprender la *pérdida de memoria* del estado estructural de partida,

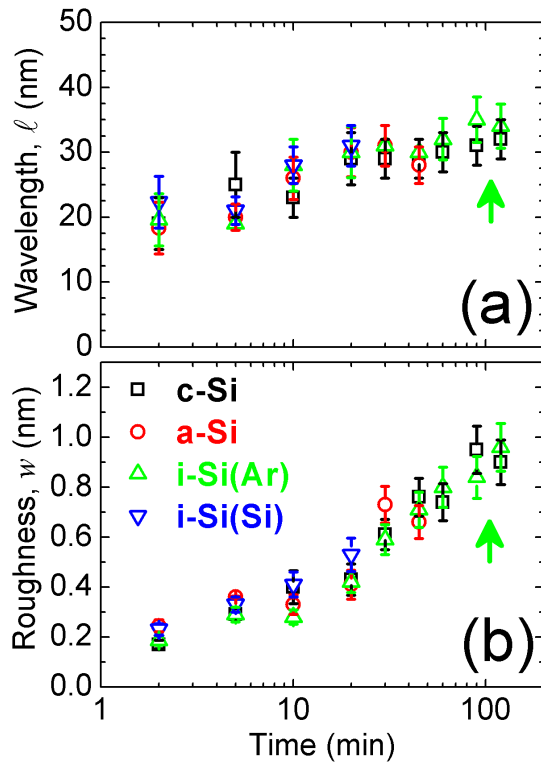


Figura 4.10: Evolución temporal experimental de la longitud de onda del patrón (a) y la rugosidad superficial (b) para los diferentes estados de preparación de blancos de Si recogidos en la Tabla 4.2. La flecha vertical verde indica el tiempo de irradiación para el cual la intercara entre las regiones irradiada y pristina de la pre-implantación se ha alcanzado para el caso i-Si (nótese que no se aprecian diferencias con respecto a los demás casos).

hemos investigado las propiedades microscópicas de los cuatro sistemas estudiados usando DM. En este caso, los sistemas simulados tienen dimensiones $4,9 \times 4,9 \times 10,9$ nm. Para obtenerlos, un cristal de Si con estructura cúbica de diamante y equilibrado a 300 K fue empleado para simular el caso c-Si. Asimismo, dos aproximaciones se utilizaron para recrear los casos amorfo y preimplantado.

Por una parte, simulamos un blanco de c-Si fundido y congelado abruptamente para el caso de a-Si (siguiendo el método descrito en las referencias [50, 51]). Por otro lado, para el caso i-Si, un bloque de c-Si generado como acabamos de describir fue irradiado con iones de Si^+ a 150 keV y 200 keV para una dosis (fluencia) similar a la de los experimentos. Finalmente, en todos los casos se irradió cada bloque con Ar^+ a

500 eV para un total de 1000 impactos consecutivos. Este daño acumulativo producido por impactos consecutivos contrasta con la mayoría de las aproximaciones realizadas en la literatura en las que se promedia el efecto de diferentes impactos sobre un blanco inicialmente sin irradiar.

Puesto que la cascada de colisión tiene alrededor de 2 celdas unidad de anchura ($\simeq 1$ nm), el tamaño del sistema que hemos utilizado es lo suficientemente ancho para prevenir la influencia de los contornos donde se encuentran los termostatos (como se describió en la Sec. 4.1.1). Para evitar efectos de *channeling* (es decir, que los iones viajen sin colisionar por direcciones cristalinas preferentes del blanco, en el caso del c-Si) se irradió a $\theta = 5^\circ$ de incidencia con respecto a la normal a la superficie.

Con el fin de cuantificar el daño estructural a nivel atómico, se ha calculado la densidad, la función de distribución radial $g(r)$ y el número de coordinación. En la Fig. 4.11 se muestran los resultados de simulación DM.

En particular, en las Figuras 4.11(a) y 4.11(b) se muestra la densidad relativa a la densidad inicial del cristal para los cuatro sistemas de la Tabla 4.2 antes y después de la irradiación. Como se observa, tanto c-Si como a-Si tienen densidades similares dentro de las barras de error, mientras que los i-Si tienen un ligero *déficit* atómico, de acuerdo con las observaciones experimentales de elipsometría estructural. En todos los casos, después de la irradiación, la densidad del material se reduce notablemente en la superficie, con la consiguiente densificación a distancias coincidentes con el rango (alcance medio) del ion. Esto es razonable teniendo en cuenta que el material se comporta de manera incompresible.

Por otra parte, las Figs. 4.11(c) y 4.11(d) recogen la función de distribución radial, definida como

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \left\langle \sum_{i \neq 0} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle = V \frac{N-1}{N} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \rangle, \quad (4.7)$$

donde ρ es la densidad, $\mathbf{r}_i$ son las posiciones de los vecinos próximos dentro de una distancia de 0,5 nm respecto a una partícula en $\mathbf{r}$, N es el número de dichos vecinos, V el volumen local del átomo, y los corchetes indican el promedio con respecto a diferentes partículas. Esta función contiene información, entre otras cosas, de la distancia promedio entre átomos así como del orden a corto y medio alcance. Inicialmente, ver Fig. 4.11(c),

tanto el a-Si como el i-Si exhiben formas funcionales idénticas con dos *picos* anchos que reflejan el orden a corto alcance. Sólo el caso c-Si muestra picos estrechos y orden de largo alcance (correspondiente al propio orden cristalino). No obstante, después de la irradiación [Fig. 4.11(d)] las funciones de distribución radial, medidas exclusivamente en la zona dañada por los iones, es similar en todos los sistemas.

Así mismo, el número de coordinación tiene en cuenta el número de primeros vecinos próximos (NN, por el acrónimo inglés) alrededor de cada átomo de Si. En nuestro caso, analizamos los vecinos dentro de una región de 3 nm, que es mayor que la distancia radial a los primeros vecinos y menor que la distancia promedio a los *siguientes* próximos vecinos para la estructura cúbica de diamante. En las Figs. 4.11(e) y 4.11(f) se muestra la fracción de átomos de Si (después de la irradiación) que tienen números de coordinación igual a 5 y 6 respectivamente. El significativo aumento de ambas variables con respecto al caso pre-irradiación [mostrado mediante una línea gris horizontal en la Fig. 4.11(e) y es 0 en el caso de la Fig. 4.11(f)] indica, la formación de intersticiales en la zona dañada. Cabe destacar que dentro de esta región, de unos 2 nm de profundidad, todos los sistemas irradiados muestran las mismas propiedades, confirmando de nuevo nuestra conclusión principal acerca de la independencia con el estado estructural inicial de la muestra.

Todos estos resultados muestran que, debido a la irradiación, las capas superiores del blanco sufren los mismos daños estructurales y que los reajustes posicionales a nivel atómico debidos a la liberación de energía en dicho blanco gobierna el estado final de la muestra. Esto fortalece la hipótesis del flujo viscoso como responsable de la formación de patrones a baja energía, puesto que dicho flujo viscoso inducido por el ion se debe a la reorganización de defectos en el material [38, 40, 131]. En el capítulo siguiente, se explotarán estas propiedades para un modelo continuo.

Conectando todos los resultados recogidos en este capítulo, podemos afirmar que, tal y como predice el modelo de relajación de *stress* de Davis [60, 40], el *stress* residual creado por el daño acumulativo de los iones es el mecanismo dominante.

Asimismo, teorías continuas preliminares (ver Refs. [38, 40, 131]), también se basan en la independencia de la estructura de partida del blanco, por lo que la longitud de onda del patrón y la rugosidad de la muestra son independientes de las etapas iniciales de

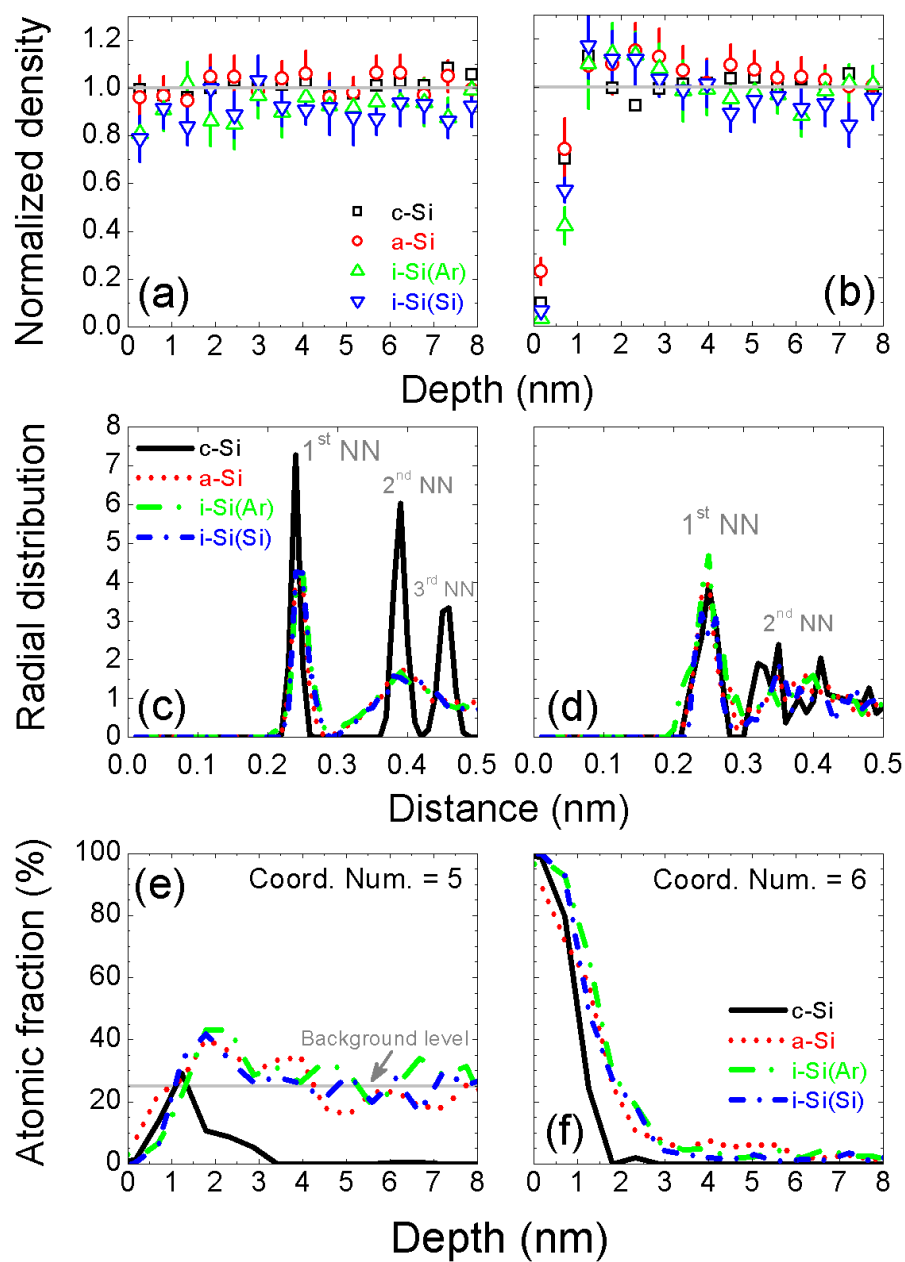


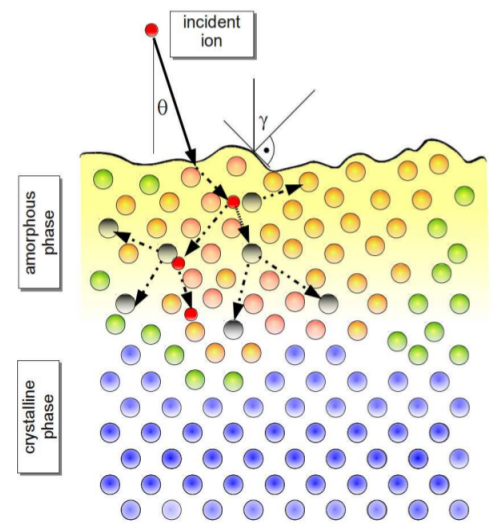
Figura 4.11: Cálculo, mediante simulación de DM de la densidad atómica normalizada [(a) y (b)] y la función de distribución radial, $g(r)$, [(c) y (d)] antes y después de 1000 impactos consecutivos de Ar^+ . La fracción de átomos de Si con números de coordinación igual a 5 (e) y 6 (f) también se muestra.

irradiación, como así lo confirman los experimentos.

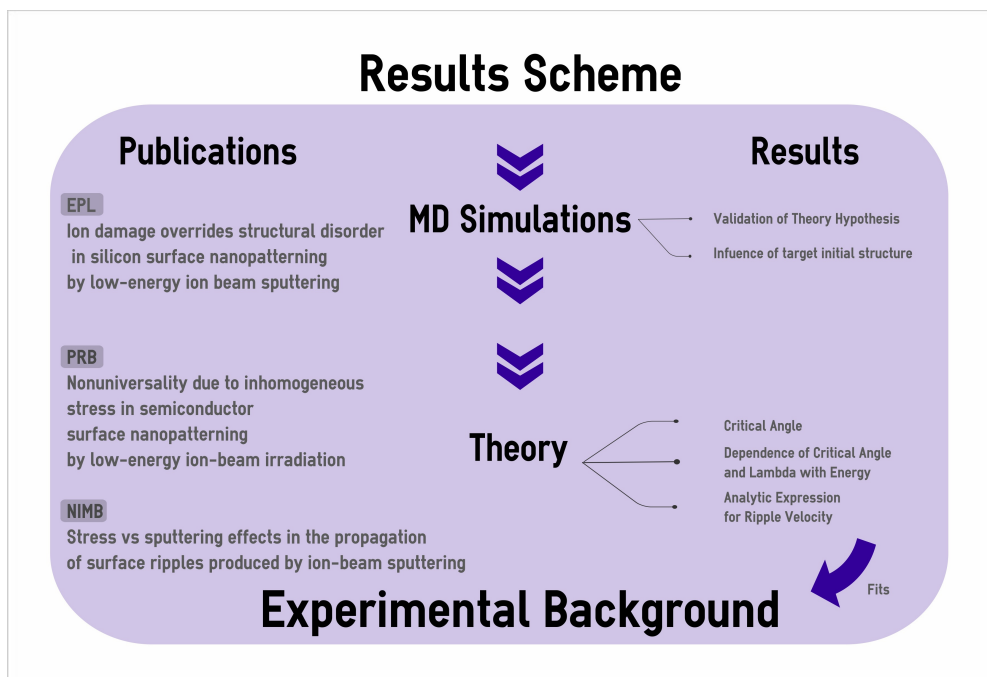
Por contra, otras descripciones teóricas, como la teoría clásica de Bradley-Harper [25], no tienen en cuenta dichos cambios y, por tanto, son incapaces de explicar los resultados empíricos. Algunas versiones *refinadas* de la teoría BH, conocidas genéricamente como *teorías del cráter* [84, 147, 138, 76], realizan promedios sobre la forma en la que la materia se reorganiza después de **impactos individuales no consecutivos**. A partir de estas medidas, se determina la evolución de la superficie [146]. No obstante, si bien el método resulta atractivo por su simplicidad y porque permite conectar simulaciones con predicciones macroscópicas, ignora los mecanismos microscópicos involucrados.

4.3 Conclusiones del capítulo

1. La simulación por DM de la irradiación de Si requiere una preparación no trivial de las muestras así como el uso de impactos consecutivos sobre la misma muestra de partida para dar cuenta del efecto acumulativo que se observa en los experimentos.
2. La DM permite obtener hipótesis microscópicas acerca del estado de stress del material debidos a la irradiación.
3. El blanco irradiado evoluciona con independencia del estado inicial de la muestra, como muestran tanto los experimentos como distintos observables microscópicos ($g(r)$, coordinación y densidad).
4. La teoría de relajación del *stress* residual de Davis, captura de manera precisa la dependencia de dicho *stress* con la energía del ion.



5 — Modelo Continuo



La falta de universalidad con respecto al ion incidente se ha establecido recientemente en nanoestructuración de superficies semiconductoras de baja energía por IBS. Esta variabilidad afecta a las propiedades básicas del proceso de formación de los mismos, al igual que el ángulo de incidencia crítico para la formación de patrones y, hasta la fecha, no hay una explicación satisfactoria del mecanismo responsable. Aquí mostramos que la generación de un campo de *stress* no uniforme en la capa amorfa (dañada) inducida por la irradiación es el factor clave detrás de la gama de las

observaciones experimentales, dependiendo dicho campo de stress de la combinación específica ion/blanco/energía. Este efecto actúa en sinergia con la evolución no trivial de la interfaz amorfo-cristalino. Llegamos a estas conclusiones mediante un enfoque teórico de múltiples escalas, que combina la dinámica molecular presentada en el capítulo anterior y un modelo de flujo viscoso continuo. Asimismo, se compara el modelo con experimentos usando iones Xe^+ y Ar^+ incidiendo sobre un blanco de Si en orientación (100). Nuestro enfoque general puede aplicarse a variedad de sistemas y condiciones experimentales.

Como ya hemos dicho con anterioridad, uno de los objetivos principales de esta tesis es establecer el papel del *stress* inducido por irradiación como el mecanismo principal que dirige la formación de patrones en irradiación de baja energía de materiales semiconductores. En consonancia con trabajos recientes en la nanoestructuración de Si por IBS (ver un artículo de revisión reciente en la Ref. [135]), en esta tesis nos centramos en blancos de silicio, principalmente por su importancia en las aplicaciones de microelectrónica y energía fotovoltaica.

Para los blancos de silicio, en este capítulo demostraremos específicamente que la distribución no trivial de *stress* en el interior del material (como función de la combinación ion/blanco) es la responsable de la dispersión en los valores del ángulo crítico reportados en la literatura.

Como ya hemos anticipado repetidas veces en los capítulos anteriores, nuestra metodología consiste en combinar (de manera multi-escala) simulaciones de dinámica molecular (MD) y un modelo basado en ecuaciones diferenciales en derivadas parciales. Este modelo es una generalización de otros modelos existentes en la literatura, conocidos genéricamente como modelos de flujo viscoso inducidos por *stress* [38, 40].

5.1 La aproximación multi-escala

En esta sección resumiremos las hipótesis y coeficientes que hemos obtenido a partir de las simulaciones de MD en el capítulo anterior.

5.1.1 Breve resumen de MD y experimentos

Las cascadas de colisión inducen el desplazamiento permanente de los átomos del blanco [43, 134, 69]. La irradiación sostenida crea una capa amorfa (dañada) bien definida en la parte superior del material (especialmente visible si éste es cristalino) [40, 94, 129, 44]. El *stress* residual así creado en toda la capa amorfa se relaja parcialmente debido al movimiento de defectos y la eliminación (erosión) del propio material [60, 87] y se puede caracterizar mediante el tensor de *stress* τ . Así, la creación microscópica de defectos produce *stress* macroscópico. Como ilustración de este proceso, en la Fig. 5.1(a) se puede ver una superficie obtenida por microscopía de fuerzas atómicas (AFM) de un patrón de nano-ripples obtenido mediante IBS en incidencia oblicua a 65° de Xe^+ (a 500 eV) sobre c-Si. En la Fig. 5.1(b) se muestra un corte transversal de dicha superficie obtenida mediante microscopía de efecto túnel (HRTEM). En la Fig. 5.1(c) se muestra la modelización matemática del proceso así como la notación más importante. Por último, en la Fig. 5.1(d) recogemos el resultado de un impacto sencillo obtenido por MD. La acumulación del daño producido por los impactos individuales dan lugar a la capa amorfa mostrada en el panel 5.1(b).

Con el fin de caracterizar la distribución de *stress* generado por irradiación, hemos realizado simulaciones adicionales a las del capítulo anterior mediante el software LAMMPS [159] como sigue: Un blanco cristalino de dimensiones $4,89 \times 4,89 \times 10,83 \text{ nm}^3$ se bombardea con iones de Xe^+ en el rango de energías 300eV-1keV. En todos los casos, el potencial de interacción usado es Tersoff interpolado con un potencial repulsivo Ziegler-Biersack-Littmark [182, 183, 141, 201]. Cada punto de simulación corresponde a 1000 impactos consecutivos en los que se mide el *stress* residual (para los átomos separados de las fronteras donde se encuentran los termostatos).

Como se explicó en el capítulo 4 un punto fuerte (y novedoso de nuestras simulaciones) es que nos permiten garantizar las siguientes hipótesis del modelo continuo [38, 40], a saber:

- (i) El tensor de *stress* τ tiene traza nula y corresponde a un material incompresible.
- (ii) El *stress* en incidencia oblicua se puede calcular mediante rotación tensorial del caso de incidencia normal.
- (iii) El *stress* depende de la profundidad (distancia a la superficie), z .

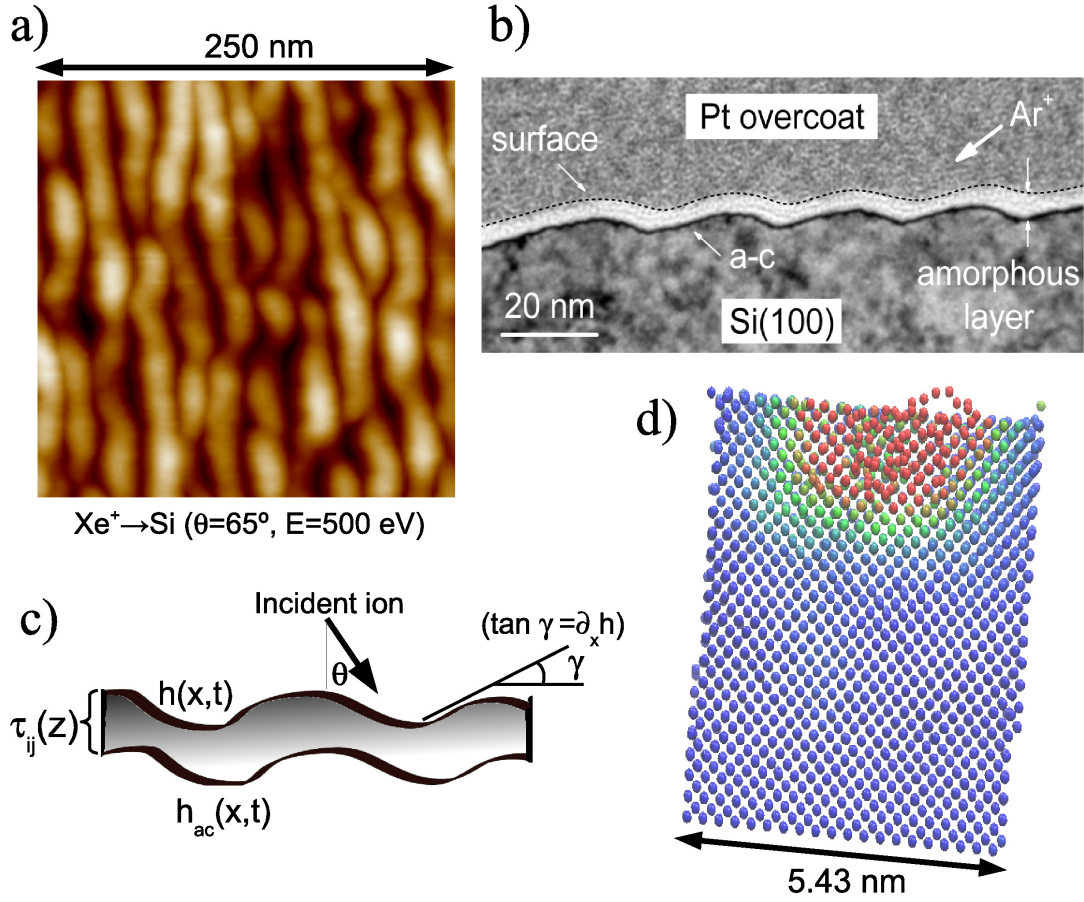


Figura 5.1: Resumen esquemático de los métodos experimentales de análisis (a) AFM y (b) HRTEM, así como la descripción teórica: (c) modelado continuo y (d) dinámica molecular. Distintos colores indican distintas temperaturas locales de cada átomo.

(iv) La energía sigue aproximadamente el escalado de Davis [60].

5.1.2 Modelado continuo tipo Navier-Stokes

Nuestra hipótesis es que la capa dañada se puede modelar como un fluido altamente viscoso e incompresible, en virtud de las hipótesis (i)-(iv). Así, podemos generalizar las ecuaciones de la dinámica de fluidos de la forma [152]

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (5.1)$$

$$\nabla \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}} = \mathbf{0}, \quad (5.2)$$

donde $\mathbf{v}$ es el campo de velocidades de la capa amorfa y donde el tensor de stress *global*, $\hat{\boldsymbol{\tau}} = \boldsymbol{\tau}^F + \boldsymbol{\tau}$ en la Ec. (5.2), viene dado por la suma de una contribución *flúidica* $\boldsymbol{\tau}^F$ y

una contribución externa, τ , que contiene el efecto acumulativo del daño producido por irradiación. La expresión matemática del primer término, τ^F , viene dada por [152]

$$\tau_{ij}^F = -p\delta_{ij} + \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right), \quad (5.3)$$

donde p es la presión hidrostática y μ la viscosidad del amorfo. Por simplicidad, puesto que estamos principalmente interesados en el comportamiento en las proximidades del ángulo crítico en el que se forma el *ripple*, despreciaremos la dependencia espacial en la dirección paralela al mismo y trataremos el problema como el de un fluido bidimensional. Tomando, x e z como las coordenadas paralelas y perpendicular a la superficie, respectivamente, τ^F se puede escribir como

$$\tau^F = \begin{pmatrix} -p + 2\mu\partial_x u & \mu(\partial_z u + \partial_x w) \\ \mu(\partial_z u + \partial_x w) & -p + 2\mu\partial_z w \end{pmatrix}, \quad (5.4)$$

donde $u(x, z, t)$ y $w(x, z, t)$ son, respectivamente, las componentes horizontal y vertical del campo de velocidades en el instante t .

Determinar los valores locales precisos de las componentes del tensor de stress, τ , requeriría medidas experimentales inalcanzables y/o una parametrización muy precisa extraída de la MD. Así, asumiremos como se indicó anteriormente que la traza del tensor de stress es nula y que sus componentes sólo dependen de z . En el sistema de coordenadas (x', z') en el cual z' se orienta paralelo al haz incidente, ver Fig. 5.2, la forma más sencilla del tensor de stress compatible con estas hipótesis es

$$\tau' = \tau_{zz}(z') \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (5.5)$$

lo que reduce su divergencia (en este sistema) a $\vec{\nabla}' \cdot \tau' = (0, -\partial_{z'} \tau_{zz}(z'))$.

Los dos sistemas de referencia (laboratorio y local) están relacionados mediante las expresiones: $(x, z) = (x', z') \cdot R(\theta)^T$, donde $R(\theta)$ es la matriz de rotación de ángulo θ , que tiene la forma

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (5.6)$$

Así, en las coordenadas del laboratorio, $\vec{\nabla} \cdot \tau = (\partial_{z'} \tau_{zz} \sin \theta, -\partial_{z'} \tau_{zz} \cos \theta)$.

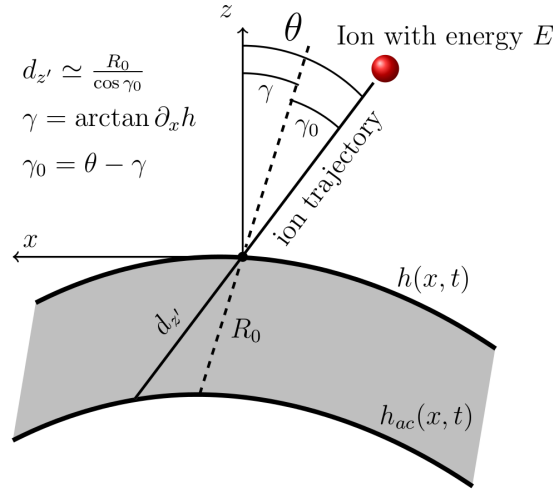


Figura 5.2: Sistema de coordenadas de laboratorio y cantidades geométricas definidas en el texto principal. En esta figura se ilustran las relaciones geométricas entre las distancias a lo largo del haz, d_z' , y el espesor de la capa amorfa, R_0 ; y entre los ángulos de incidencia de laboratorio y local, θ y γ_0 , respectivamente, con la inclinación local, γ . La capa amorfa se presenta por la región gris, acotada por las intercaras libre (superficie) y amorfa-cristalina, denotadas en nuestro modelo mediante las funciones h y h_{ac} , respectivamente.

Usando las relaciones anteriores, la ecuación de continuidad, Ec. (5.1), y las ecuaciones de Navier-Stokes, Ec. (5.2), se reducen al siguiente sistema de ecuaciones para $u(x, z, t)$, $w(x, z, t)$, y $p(x, z, t)$:

$$\partial_x u + \partial_z w = 0, \quad (5.7)$$

$$-\partial_x p + \mu (2\partial_{xx}^2 u + \partial_{zz}^2 u + \partial_{xz}^2 w) + \partial_{z'} \tau_{zz} \sin \theta = 0, \quad (5.8)$$

$$-\partial_z p + \mu (2\partial_{zz}^2 w + \partial_{xx}^2 w + \partial_{xz}^2 u) - \partial_{z'} \tau_{zz} \cos \theta = 0. \quad (5.9)$$

De las Ecs. (5.8) y (5.9) observamos que el efecto acumulativo del daño producido por el ion en el *bulk* entra a través del gradiente de *stress* a lo largo de la dirección del haz, y depende sólo de la distancia a la superficie. Es prácticamente imposible obtener una solución analítica de este sistema (salvo en casos muy restringidos). No obstante, podemos aproximar el gradiente de *stress* como una diferencia *finita* entre las dos superficies importantes del problema, la intercara amorfa-cristalina (h_{ac}) y la

superficie libre, h ,

$$\partial_{z'} \tau_{zz} \simeq \frac{\tau_{zz}(h) - \tau_{zz}(h_{ac})}{d_{z'}}, \quad (5.10)$$

donde $d_{z'}$ es la distancia entre ambas intercaras medida a lo largo de la trayectoria del ion. Esta distancia depende del espesor promedio de la capa amorfa, R_0 , y también del ángulo local de incidencia γ_0 , como muestra la Fig. 5.2.

Las relaciones trigonométricas entre los ángulos nos permiten, en la aproximación de pendientes pequeñas, obtener la siguiente relación $d_{z'} \approx R_0 / \cos(\gamma_0)$. El ángulo de incidencia local viene dado por $\gamma_0 = \theta - \gamma$ donde $\gamma = \tan^{-1} \partial_x h$ es el ángulo entre la normal local en la superficie y el eje z en el sistema de referencia de laboratorio.

Considerando ahora las Ecs. (5.8) y (5.9), podemos escribir las componentes del gradiente de stress actuando sobre el *bulk* de la capa fluida como si se tratase de una fuerza volumétrica (*body force* en la nomenclatura en inglés) $\mathbf{b} = (b_x, b_z)$, que contiene la información física relevante para el movimiento de la capa amorfa y que fue introducido con anterioridad en la Ref. [38] pero de manera fenomenológica.

Usando la aproximación de la Ec. (5.10), estas componentes se reducen a

$$b_x = \frac{\Delta \tau_{zz}}{R_0} \cos(\theta - \gamma) \sin \theta, \quad (5.11)$$

$$b_z = -\frac{\Delta \tau_{zz}}{R_0} \cos(\theta - \gamma) \cos \theta, \quad (5.12)$$

donde $\Delta \tau_{zz} \equiv \tau_{zz}(h) - \tau_{zz}(h_{ac})$ denota la diferencia en el *stress* entre la superficie libre y la capa amorfa-cristalina.

Ahora, necesitamos completar las Ecs. (5.7)-(5.9) con condiciones de contorno apropiadas [38] en la superficie libre. $z = h(x, t)$,

$$\left. \frac{Dz}{Dt} \right|_{z=h} - w(z=h) = j_{er}, \quad (5.13)$$

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\tau}^F \cdot \hat{\mathbf{n}} - \sigma \kappa = \hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\tau} \cdot \hat{\mathbf{n}}, \quad (5.14)$$

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\tau}^F \cdot \hat{\mathbf{t}} = \hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\tau} \cdot \hat{\mathbf{t}}, \quad (5.15)$$

y, de manera análoga en la capa a-c, situada en $z = h_{ac}(x, t)$,

$$u(z = h_{ac}) = 0, \quad (5.16)$$

$$\left. \frac{Dz}{Dt} \right|_{z=h_{ac}} - w(z = h_{ac}) = j_{am}, \quad (5.17)$$

donde D/Dt representa la derivada convectiva [152] (también conocida como derivada sustancial o, simplemente, derivada total),

$$\hat{\mathbf{n}} = (-\partial_x h, 1) / \sqrt{1 + (\partial_x h)^2} \quad (5.18)$$

y

$$\hat{\mathbf{t}} = (1, \partial_x h) / \sqrt{1 + (\partial_x h)^2} \quad (5.19)$$

son los vectores normal y tangencial a la superficie, respectivamente; σ es la tensión superficie, y

$$\kappa = \partial_{xx}^2 h / [1 + (\partial_x h)^2]^{3/2} \quad (5.20)$$

es la curvatura local de la superficie libre.

Las *corrientes conservadas* j_{er} y j_{am} en las Ecs. (5.13) y (5.17) dan cuenta de las tasas de erosión y amorfización en las superficies libre y a-c respectivamente, y dependen de la geometría local de ambas superficies, h y h_{ac} . Considerando que la capa amorfa ha alcanzado una densidad y espesor estacionarios con respecto a la superficie libre, y teniendo en cuenta que en dicho régimen estacionario las contribuciones erosiva y amorfizante deben estar compensadas, tendremos que $j_{er} = j_{am} = 0$. De este modo, las Ecs. (5.13) y (5.17) se convierten en ecuaciones *cinéticas* que describen la evolución temporal de $h(x, t)$ y $h_{ac}(x, t)$ debidas al propio movimiento de la capa amorfa. En particular, esto permite despreciar la dinámica de la fase cristalina subyacente a la intercara a-c.

Más allá de esta aproximación, una elección sencilla es suponer que la erosión viene dada por el mecanismo de *sputtering* de, por ejemplo, la teoría de BH [25, 38]. Volveremos a este aspecto más adelante cuando describamos la velocidad de propagación de los ripples.

Los términos de la derecha en las Ecs. (5.14) y (5.15) corresponden a las componentes normal y tangencial del *stress* creado por el ion en la superficie libre. Consistente con nuestros resultados de simulación por MD, las componentes de laboratorio y local del tensor τ se relacionan mediante la rotación

$$\tau = R(\theta) \cdot \tau' \cdot R(\theta)^T = \tau_{zz}(h) \begin{pmatrix} \cos(2\theta) & \sin(2\theta) \\ \sin(2\theta) & -\cos(2\theta) \end{pmatrix}. \quad (5.21)$$

Las Ecs. (5.7)-(5.9) son no-lineales y no se pueden resolver analíticamente. No obstante, se pueden tratar mediante métodos perturbativos como el análisis de estabilidad lineal, cuyos detalles proporcionamos en la siguiente sección. La idea central en este análisis es obtener una solución *plana* (es decir, independiente de la coordenada x) para los campos p , u , w , h , y h_{ac} , y estudiar la evolución de pequeñas perturbaciones alrededor de esta solución asumiendo que sean periódicas en el espacio. La amplitud de estas perturbaciones es amplificada exponencialmente o se desvanece en el tiempo, con una tasa ω_q (relación de dispersión lineal), donde q es el vector de onda espacial.

Es interesante destacar que, más allá de la derivación de la fuerza volumétrica, Ecs. (5.11) y (5.12), que está soportada por nuestras simulaciones de MD, el modelo hidrodinámico aquí formulado representa una generalización de trabajos previos [40, 148]. No obstante, existe una diferencia importante con dichos modelos previos y que se manifiesta en la propia dinámica de la capa a-c y el casi especular desplazamiento con respecto a la superficie libre observada experimentalmente [Fig. 5.1(b) y Fig. E.1], ver Ec. (5.35). Este dota a la intercara a-c con un papel no trivial, que está detrás de un gran número de resultados (inéditos en modelos anteriores) como describimos a continuación.

5.2 Análisis del modelo continuo

5.2.1 Solución plana

Como hemos explicado en la sección anterior, el análisis de estabilidad lineal pasa por obtener una solución *plana* del problema que sea independiente de x y estacionaria. Esto nos proporcionará una solución de partida (*de orden cero*) que será perturbada con fluctuaciones periódicas. Para tal solución plana, los perfiles de presión, $p_0(z)$, y las componentes del campo de velocidades horizontal, $u_0(z)$, y vertical, $w_0(z)$, serán funciones de la profundidad z únicamente; estando su forma matemática determinada por las Ecs. (5.7), (5.8), y (5.9),

$$\partial_z w_0 = 0, \quad (5.22)$$

$$\mu \partial_{zz}^2 u_0 + \frac{\Delta \tau_{zz}}{R_0} \cos \theta \sin \theta = 0, \quad (5.23)$$

$$-\partial_z p_0 + 2\mu \partial_{zz}^2 w_0 - \frac{\Delta \tau_{zz}}{R_0} \cos^2 \theta = 0. \quad (5.24)$$

Considerando un marco de referencia inercial en el cual la superficie h está localizada en la coordenada $z = 0$, y la intercara a-c en $z = -R_0$, las condiciones de contorno (5.14)-(5.17) se reducen a

$$-p_0(0) + 2\mu\partial_z w_0(0) = -\tau_{zz}(0)\cos(2\theta), \quad (5.25)$$

$$\mu\partial_z u_0(0) = \tau_{zz}(0)\sin(2\theta), \quad (5.26)$$

$$u_0(-R_0) = 0, \quad (5.27)$$

$$w_0(-R_0) = 0. \quad (5.28)$$

De esta manera, podemos integrar directamente las Ecs. (5.22)-(5.24) usando las Ecs. (5.25)-(5.28) que nos proporcionan los perfiles planos. De la condición de incompresibilidad, Ec. (5.22), y usando (5.28), obtenemos que, en este orden de aproximación, no hay componente vertical del flujo, es decir, $w = 0$. Asimismo, la presión y la componente horizontal de la velocidad vienen dadas por

$$p_0(z) = -\frac{\Delta\tau_{zz}}{R_0}z\cos^2\theta + \tau_{zz}(0)\cos(2\theta), \quad (5.29)$$

$$u_0(z) = \left(-\frac{\Delta\tau_{zz}}{2R_0}z^2 + 2\tau_{zz}(0)z + \frac{\Delta\tau_{zz}R_0}{2} + 2\tau_{zz}(0)R_0\right)\frac{\sin(2\theta)}{2\mu}, \quad (5.30)$$

donde hemos usado el hecho de que la integral del gradiente de *stress* a través de la capa amorfa sólo depende de la diferencia $\Delta\tau_{zz}$, entre el *stress* en ambas intercaras. Así, considerando una fuerza volumétrica constante, las Ecs. (5.29) y (5.30) implican un perfil lineal para la presión y parabólico para la velocidad horizontal. Por otro lado, cuando $\Delta\tau_{zz} = 0$, la presión es uniforme y la velocidad tiene un perfil lineal como en Ref. [148]. En tal caso, en la superficie libre, $z = 0$, la presión depende exclusivamente del *stress* creado directamente sobre ella, $\tau_{zz}(0)$, siendo máxima para $\theta = 0^\circ$. Para ángulos de incidencia mayores, la presión decrece monótonamente, siendo negativa para $\theta > 45^\circ$.

Por otro lado, el campo de velocidad en la superficie libre es mínima en incidencia normal y rasante y máxima para $\theta = 45^\circ$.

5.2.2 Corrección de primer orden y relación de dispersión

Ahora podemos estudiar la estabilidad de la solución plana obtenida en la sección anterior añadiendo una pequeña *perturbación* periódica en la coordenada x con número

de onda, q . Hasta primer orden del parámetro pequeño ε , la presión, las componentes horizontal y vertical del campo de velocidades y la posición de las dos intercaras toman la forma

$$p = p_0(z) + \varepsilon p_1(z) e^{\omega_q t + i q x}, \quad (5.31)$$

$$u = u_0(z) + \varepsilon u_1(z) e^{\omega_q t + i q x}, \quad (5.32)$$

$$w = w_0(z) + \varepsilon w_1(z) e^{\omega_q t + i q x}, \quad (5.33)$$

$$h = \varepsilon h_1 e^{\omega_q t + i q x}, \quad (5.34)$$

$$h_{ac} = -R_0 + \varepsilon h_1 e^{\omega_q t + i q (x - R_0 \tan \theta)}, \quad (5.35)$$

donde ω_q es la tasa de amplificación (conocida como, relación de dispersión lineal) para la amplitud de la perturbación. Es importante notar que hemos considerado que la intercara a-c está vertical y horizontalmente desplazada con respecto a la superficie libre, $h(x, t)$ unas cantidades $-R_0$ y $-R_0 \tan \theta$, respectivamente, como se observa en los experimentos [ver Fig. 5.1(b) y Fig. E.1].

Se puede definir una relación más elaborada entre ambas intercaras, sin embargo, la Ec. (5.35) es suficiente en este orden de aproximación. Asimismo, comparado con los trabajos previos [38, 148] esta primera aproximación ya supone una mejora dado que dota de dinámica a la intercara a-c.

Sustituyendo las expresiones (5.31)-(5.35) en las Ecs. (5.7)-(5.9) y expandiendo la relación $\cos(\theta - \gamma) \approx \cos \theta + \gamma \sin \theta \approx \cos \theta + (\partial_x h) \sin \theta$, obtenemos, a primer orden en ε ,

$$i q u_1 + \partial_z w_1 = 0, \quad (5.36)$$

$$-i q p_1 + \mu (-2 q^2 u_1 + i q \partial_z w_1 + \partial_z^2 u_1) + i q \frac{\Delta \tau_{zz} h_1}{R_0} \sin^2 \theta = 0, \quad (5.37)$$

$$-\partial_z p_1 + \mu (2 \partial_z^2 w_1 + i q \partial_z u_1 - q^2 w_1) - i q \frac{\Delta \tau_{zz} h_1}{2 R_0} \sin(2 \theta) = 0. \quad (5.38)$$

Análogamente, para la relación de dispersión en la superficie libre ($z = h$), obtenemos

$$p_1(0) - h_1 q^2 \sigma - 2 \mu \partial_z w_1(0) - \frac{\Delta \tau_{zz} h_1}{R_0} \cos^2 \theta = 0, \quad (5.39)$$

$$\mu [i q w_1(0) + \partial_z u_1(0)] + i q 2 \tau_{zz}(0) h_0 \cos(2 \theta) - \frac{\Delta \tau_{zz} h_1}{2 R_0} \sin(2 \theta) = 0, \quad (5.40)$$

mientras que en la intercara a-c ($z = h_{ac}$) [Ecs. (5.16) y (5.17)] tendremos

$$u'_0(-R_0) + u_1(-R_0) = \frac{\Delta\tau_{zz} + 2\tau_{zz}(0)}{2\mu} h_1 \sin(2\theta) e^{-iqR_0 \tan \theta} + u_1(-R_0) = 0 \quad (5.41)$$

$$e^{-iqR_0 \tan \theta} h_1 \omega - w_1(-R_0) = 0 \quad (5.42)$$

A partir de la Ec. (5.36) podemos expresar u_1 en términos de la derivada primera de w_1 y sustituir en la Ec. (5.37) para obtener una expresión de p_1 como función de w_1 y sus derivadas. Si ahora escribimos la Ec. (5.38) como función de w_1 , tendremos una ecuación de orden cuarto en términos de las derivadas de w_1 únicamente. Dicha ecuación se puede resolver usando las condiciones de contorno, Ecs. (5.39)-(5.42).

De nuevo, expandiendo la Ec. (5.13) hasta primer orden en ε , podemos obtener una expresión de la relación de dispersión ω_q como función de u_0 y w_1 en $z = 0$, de la forma

$$\omega_q = -iqu_0(0) + w_1(0). \quad (5.43)$$

Este resultado se puede simplificar asumiendo que el espesor de la capa amorfa, R_0 , es mucho menor que la longitud del ripple, λ , y realizar un desarrollo en serie de potencias en el número de onda q . Así, finalmente llegamos a las Ecs. (5.44) y (5.45) que discutiremos en detalle en la sección siguiente.

Nótese que, si la relación de dispersión toma valores positivos en su parte real, $\text{Re}(\omega_q)$, en tal caso existe una longitud de onda $\lambda = 2\pi/q_m$, donde q_m es el valor para el cual $\text{Re}(\omega_q)$ tiene un máximo, que es la longitud de onda más representativa del patrón. Estudiar esta longitud a partir del modelo permite la comparación directa con los experimentos.

5.2.3 Resultados del análisis de estabilidad lineal

El análisis de estabilidad lineal toma una forma más sencilla notando que, como muestran los propios experimentos, [ver Fig. 5.1(b) y Fig. E.1], el espesor de la capa amorfa satisface $R_0/\lambda \ll 1$, donde λ es la longitud característica del ripple. Esta aproximación se conoce como aproximación de aguas poco profundas (shallow water) en la literatura de las películas delgadas fluidicas [152]. En este límite, y denotando $s \equiv \sin(2\theta)$ y $c \equiv \cos(2\theta)$, tendremos finalmente que las partes real e imaginaria de la relación de dispersión lineal de ω_q vienen dadas por

$$\text{Im}(\omega_q) = \frac{R_0 (-3[\Delta\tau_{zz} + 2\tau_{zz}(0)] + [5\Delta\tau_{zz} + 12\tau_{zz}(0)]\cos(2\theta))}{6\mu \tan \theta} q + \frac{R_0^2 \sigma}{3\mu \tan \theta} q^3 + \mathcal{O}(q^5) \quad (5.44)$$

y

$$\text{Re}(\omega_q) = -\frac{R_0^2 (3[\Delta\tau_{zz} + 16\tau_{zz}(0)]s^2 + 16[\Delta\tau_{zz} + 3\tau_{zz}(0)]c)}{96\mu \sin^2 \theta} q^2 - \frac{\sigma R_0^3}{6\mu \sin^2 \theta} q^4 + \mathcal{O}(q^6). \quad (5.45)$$

Parte real de la relación de dispersión: formación del patrón

Con el fin de producir una morfología, deben existir números de onda para los que la parte real de la relación de dispersión sea positiva. A partir de la forma matemática de la Ec. (5.45) se puede ver que, puesto que $\Delta\tau_{zz} = \tau_{zz}(0) - \tau_{zz}(h_{ac})$, esto sólo ocurre si la expresión $3[17\tau_{zz}(0) - \tau_{zz}(h_{ac})]\sin^2(2\theta) + 16[4\tau_{zz}(0) - \tau_{zz}(h_{ac})]\cos(2\theta)$ es negativa. En tal caso, $\text{Re}(\omega_q)$ alcanza su máximo en el valor positivo $q = q_m$, donde

$$q_m = \sqrt{\frac{3[\tau_{zz}(h_{ac}) - 17\tau_{zz}(0)]s^2 + 16[\tau_{zz}(h_{ac}) - 4\tau_{zz}(0)]c}{32\sigma R_0}}. \quad (5.46)$$

Podemos caracterizar, en este punto, las condiciones bajo las cuales se forman los *ripples* en dos casos complementarios, a saber, cuando $4\tau_{zz}(0) > \tau_{zz}(h_{ac})$ y cuando $4\tau_{zz}(0) < \tau_{zz}(h_{ac})$. Así, obtenemos que el sistema es inestable (y, por tanto, se formará patrón) si se cumple

$$\frac{\cos(2\theta)}{\sin^2(2\theta)} < -\frac{3}{16} \frac{17\tau_{zz}(0) - \tau_{zz}(h_{ac})}{4\tau_{zz}(0) - \tau_{zz}(h_{ac})} \text{ para } 4\tau_{zz}(0) > \tau_{zz}(h_{ac}) \text{ (formación de patrones para } \theta > \theta_c), \quad (5.47)$$

o si

$$\frac{\cos(2\theta)}{\sin^2(2\theta)} > -\frac{3}{16} \frac{17\tau_{zz}(0) - \tau_{zz}(h_{ac})}{4\tau_{zz}(0) - \tau_{zz}(h_{ac})} \text{ para } 4\tau_{zz}(0) < \tau_{zz}(h_{ac}) \text{ (formación de patrones para } \theta < \theta_c^*). \quad (5.48)$$

Resulta útil notar que la función $\cos(2\theta)/\sin^2(2\theta)$ es una función decreciente y no actuada que se hace negativa para $\theta > 45^\circ$. Para valores fijos de $\tau_{zz}(0)$ y $\tau_{zz}(h_{ac})$, el sistema dará lugar a la aparición de patrones por encima de un cierto ángulo crítico θ_c ,

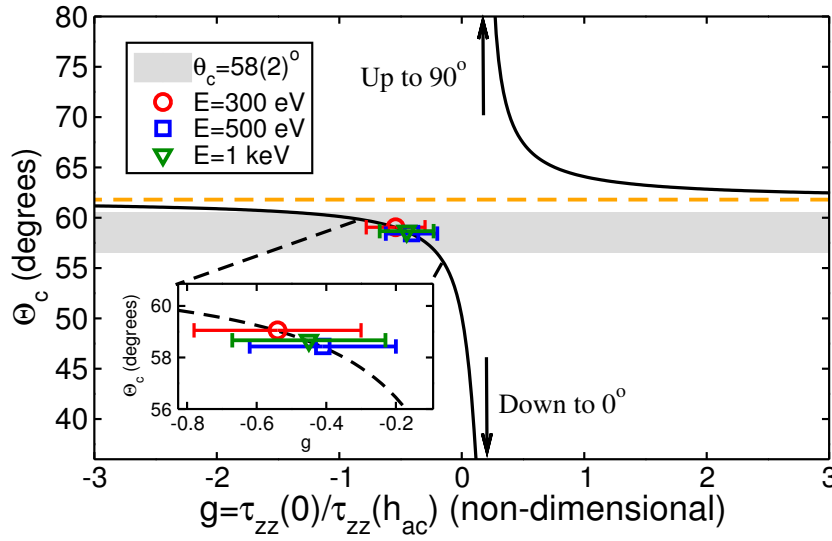


Figura 5.3: Dependencia del ángulo crítico Θ_c con el coeficiente g , Ec. (5.49). La banda gris horizontal indica el rango de valores experimentales para $\text{Xe}^+ \rightarrow \text{Si}$ ($\theta_c = 58 \pm 2^\circ$). Los símbolos muestran las simulaciones de MD (ver leyenda). El panel interior es una ampliación que muestra la débil dependencia de θ_c con E . La línea naranja de trazos es una guía visual con asíntota $\theta = 61,8^\circ$.

cuando $4\tau_{zz}(0) > \tau_{zz}(h_{ac})$ (escenario no-BH), y para cualquier ángulo que sean menor que dicho ángulo, θ_c^* , cuando $4\tau_{zz}(0) < \tau_{zz}(h_{ac})$ (escenario BH). Estos ángulos críticos se obtienen cuando las desigualdades que aparecen en (5.47) y (5.48) se convierten en igualdades. En tal caso, obtenemos que

$$\Theta_c = \frac{1}{2} \cos^{-1} \left(\frac{-1 + \sqrt{1 + 4f^2}}{2f} \right) \text{ con } f \equiv -\frac{3(17g - 1)}{16(4g - 1)}, \quad (5.49)$$

donde g lo definimos como la razón entre los valores del *stress* en la superficie libre y en la intercara a-c, $g \equiv \tau_{zz}(0)/\tau_{zz}(h_{ac})$. El valor del ángulo crítico predicho para cada g se muestra en la Fig. 5.3, de acuerdo a la Ec. (5.49). En términos de este parámetro, $g < 1/4$ da lugar a escenarios no-BH en los cuales el sistema sólo tiene patrones para ángulos mayores que el ángulo crítico, $\Theta_c(g < 1/4) \equiv \theta_c$. Ésta es la situación esperada en los casos experimentales discutidos en este trabajo. Como implica la rama izquierda de la Fig. 5.3, el valor de este ángulo crítico varía de $\theta_c = 0^\circ$ hasta $\theta_c = 61,8^\circ$. Por otra parte, el escenario tipo BH se aplica si $g > 1/4$, esto es, el sistema muestra patrones sólo para ángulos menores que el valor crítico, $\Theta_c(g > 1/4) \equiv \theta_c^*$, que varía entre $61,8^\circ$ y 90° , como muestra la rama derecha de la Fig. 5.3.

Cabe destacar que, en el caso límite en el que $g = 1/4$, que corresponde a $4\tau_{zz}(0) = \tau_{zz}(h_{ac})$, el sistema producirá patrones (respectivamente, superficies planas) para cualquier ángulo de incidencia si el *stress* superficial $\tau_{zz}(0)$ es negativo (respectivamente, positivo).

Si el sistema tiene unas condiciones en las que el *stress* es tal que se forman patrones, entonces se puede determinar la forma analítica de la longitud característica del ripple, dada por

$$\lambda = 2\pi/q_m. \quad (5.50)$$

De ahí, y realizando un desarrollo en serie de potencias de la Ec. (5.46) cerca de una transición morfológica de tipo II [53, 54], lleva a

$$\lim_{\theta \rightarrow \theta_c} \lambda \sim |\theta - \theta_c|^{-1/2}, \quad (5.51)$$

donde el ángulo crítico se interpreta como θ_c o θ_c^* dependiendo de los valores relativos de $\tau_{zz}(0)$ y $\tau_{zz}(h_{ac})$, correspondiendo a los dos escenarios ya discutidos. Nótese que el valor del exponente crítico en la Ec. (5.51) que caracteriza la divergencia de λ en la transición es robusto a las condiciones en el *stress* y, de ahí, universal dentro del modelo actual. Esta robustez no es aplicable al valor numérico del ángulo crítico. En otras palabras, obtenemos que el valor del ángulo crítico depende de manera explícita de la distribución espacial del *stress*, encapsulada en el valor numérico de g , dentro de las aproximaciones utilizadas.

Tal distribución es esperable que cambie cuando se utilizan distintos blancos, iones y energías, como se muestra en la sección 5.3. Más aún, nuestros resultados incluso permiten predecir un escenario de formación de patrones que difiere del escenario no-BH observado hasta la fecha en el caso del Si y del Ge bajo condiciones de irradiación libres de impurezas. Este escenario (tipo BH) en el que los *ripples* sólo aparecen para ángulos de incidencia pequeños, es análogo al observado en el caso de co-deposición de impurezas en la irradiación de Si [135]. Esto se podría explicar por la generación de *stress* asociada a la presencia de átomos de distinto peso atómico que el Si (debido a los metales) y merecería la pena ser explorado experimentalmente.

Parte imaginaria de la relación de dispersión: la propagación del ripple

Como ya adelantamos, la relación de dispersión Ec. (5.43) proporciona información detallada de la evolución del ripple en las fases iniciales y no sólo en lo referente a la longitud característica del patrón. Específicamente, bajo condiciones de formación de patrones (inestabilidad) el ripple emergente viaja de manera coherente a lo largo de la superficie libre [43, 134, 135] con velocidad V determinada por la parte imaginaria de ω_q , Ec. (5.44) [125, 133]. En nuestro, a orden ε ,

$$\begin{aligned}
 V &= -\frac{\text{Im}(\omega_{qm})}{q_m} = \frac{R_0 (3[3\tau_{zz}(0) - \tau_{zz}(h_{ac})] - [17\tau_{zz}(0) - 5\tau_{zz}(h_{ac})]c)}{6\mu \tan \theta} - \frac{R_0^2 \sigma}{3\mu \tan \theta} q_m^2 \\
 &= \frac{R_0^2}{96\mu \tan \theta} (48[3\tau_{zz}(0) - \tau_{zz}(h_{ac})] - 48[7\tau_{zz}(0) - 2\tau_{zz}(h_{ac})]c + 3[17\tau_{zz}(0) - \tau_{zz}(h_{ac})]s^2) \\
 &= V_c S_{ac} [-99 + 339g + 32(4 - 13g) \cos(2\theta) + (3 - 51g) \cos(4\theta)] / \tan \theta, \quad (5.52)
 \end{aligned}$$

donde $V_c \equiv R_0 \tau_{zz}(h_{ac}) / (192\mu)$ es una escala característica de velocidades del sistema y $S_{ac} \equiv \text{signo}[\tau_{zz}(h_{ac})]$. Valores positivos de la velocidad indican que los ripples se propagan en la misma dirección que la proyección del haz sobre la superficie. Nuestros resultados muestran que tanto el signo como la magnitud de la velocidad dependen de las condiciones experimentales a través de las variables $\tau_{zz}(h)$, $\tau_{zz}(h_{ac})$, R_0 , etc. Así, V es otra magnitud no universal, del mismo modo que θ_c .

Hasta la fecha, no existen muchos datos experimentales sobre la velocidad del *ripple* y su variabilidad con distintas condiciones experimentales. Experimentos en Si [72] y vidrio [2] proporcionaron valores positivos de la velocidad del *ripple* (denominado en ese trabajo como *propulsión* del ripple), en contraposición con las predicciones originales del modelo BH para los ángulos de incidencia correspondientes. Simulaciones de Monte Carlos posteriores [104, 43] contradijeron, en la misma línea, las predicciones del modelo BH. Esta discrepancia sugiere la relevancia de mecanismos físicos más allá de los considerados en la teoría BH para este tipo de sistemas [43], del mismo modo que ocurre con la formación del propio patrón. Sin embargo, han aparecido experimentos más recientes en Si [82] en los que, en contraste con la amplificación del *ripple*, los efectos de tipo BH se pueden reinterpretar como los causantes del cambio en el signo de la velocidad en condiciones de incidencia rasante. En particular, para valores crecientes de θ el signo de la velocidad del ripple cambia de positivo a negativo. En nuestro caso, nuestro modelo continuo nos permite explorar esta posibilidad. Dade que sólo

consideramos efectos lineales, tenemos en cuenta el efecto de la erosión (*sputtering*) añadiendo simplemente la contribución (5.52) a la predicción de la teoría BH para la velocidad del ripple, es decir [25, 2]

$$V_{\text{sputtering}} = \frac{J}{n} \left[Y(\theta) \sin \theta - \frac{dY(\theta)}{d\theta} \cos \theta \right], \quad (5.53)$$

donde J es el flujo de iones, n es la densidad atómica superficial, y $Y(\theta)$ es el llamado *sputtering yield*, definido como el número promedio de átomos erosionados del material por cada ion incidente (es una tasa adimensional). Para especificar el *sputtering yield*, utilizaremos la expresión de la teoría BH deducida a partir de la distribución de Sigmund de la energía depositada por irradiación [25]. Finalmente, para mejorar la posible comparación experimental, complementamos dicha expresión con la llamada corrección pseudo-empírica de Yamamura para $Y(\theta)$, dada por

$$Y(\theta) = Y(0) \exp \left[-\frac{a^2/\sigma^2}{2(1+b^2\mu^2/\sigma^2)} + a^2/2\sigma^2 - \Sigma\sqrt{1+b^2} \right] \times \sqrt{\frac{1+b^2}{1+b^2\mu^2/\sigma^2}}. \quad (5.54)$$

Aquí $b = \tan \theta$, Σ es el llamado coeficiente de Yamamura y a , μ , y σ parametrizan la forma de la distribución Gaussiana de energías de Sigmund [59]. Por consiguiente, la velocidad total del ripple será la suma de las Ecs. (5.52) y (5.53). El peso relativo de cada contribución, estará controlado por los prefactores V_c y J/n . Por claridad en la comparación, introducimos un nuevo parámetro adimensional que da cuenta de dicha proporción. Así,

$$B \equiv \frac{V_c}{J/n} = \frac{R_0 \tau_{zz}(h_{ac})n}{192J\mu}, \quad (5.55)$$

de tal manera que, cuando $B \rightarrow \infty$ (respectivamente, $B \rightarrow 0$), sólo los efectos del *stress* (respectivamente, erosión) son tenidos en cuenta.

5.3 Comparación con los experimentos y discusión

5.3.1 Rugosidad y longitud de onda del patrón

Los resultados obtenidos en las secciones previas nos dotan de capacidad para comparar con las observaciones experimentales resumidas en la Tabla 2.1 dentro de un marco unificado basado en principios físicos, y no en descripciones *ad-hoc* del proceso.

Así, nuestras simulaciones MD de Xe^+ proporcionan distintos valores de los signos del *stress* inducido por irradiación en la superficie libre y en la intercara a-c, en particular, $\tau_{zz}(0) > 0$ y $\tau_{zz}(h_{ac}) < 0$, ver Fig. 4.8(a). Por tanto, para $g < 0$ nos encontramos con un escenario no-BH, con $\theta_c < 61,8^\circ$. Es interesante destacar que, para el caso de blancos de Si, nunca se ha reportado en la literatura un valor de θ_c hasta la fecha que exceda el valor 62° predicho por nuestra teoría. Por otra parte, de la Tabla 2.1, se puede ver que átomos más pesados inducen valores mayores de θ_c , sugiriendo un papel más grande del *stress* superficial $\tau_{zz}(0)$, en comparación con el *stress* en la intercara a-c $\tau_{zz}(h_{ac})$. Así, nuestros resultados de simulación MD nos proporcionan valores del *stress* asociados a ángulos críticos θ_c que son complemetante compatibles (dentro de las barras de error) con los resultados experimentales actuales, ver Fig. 5.3. Como se ha observado previamente [117, 116, 40], θ_c depende débilmente de la energía, E , lo que se confirma también a partir de nuestra teoría (ver el recuadro interior en dicha figura).

En la Fig. 5.4(a) mostramos la dependencia experimental del ángulo θ de la longitud de onda del ripple para $\theta > \theta_c$ en el caso de Ar^+ (adaptado de la Ref. [40]) y Xe^+ , comparado con las predicciones de la Ec. (5.50). Ciertamente, $\theta_c^{\text{Xe}^+} \simeq 58^\circ > \theta_c^{\text{Ar}^+} \simeq 46^\circ$, siendo la fase sin ripples más dominante para Xe^+ , como se recoge en las Refs. [121, 116, 40, 80], de ahí que el valor del ángulo crítico no sea universal con respecto a la especie del ion. En contraste, la Fig. 5.4(a) confirma la independencia con respecto a la elección del ion (universalidad) el exponente 1/2 que caracteriza la divergencia de λ en el límite $\theta \rightarrow \theta_c$.

En cuanto al papel de la energía del ion en las propiedades del patrón, nótese que las Ecs. (5.46) y (5.50) permiten inferir la dependencia de λ con otros parámetros físicos además del ángulo de incidencia, en particular con la energía E . Asumiendo que la tensión superficial σ es independiente de E , y usando datos de simulación MD extraídos de la Fig. 4.8(b) para Xe^+ , y análogamente para el caso de Ar^+ , [40] se obtiene, aproximadamente, una dependencia lineal $\lambda \sim E$ en excelente acuerdo con las observaciones experimentales, como muestra asimismo la Fig. 5.4(b). Nótese que la teoría BH con difusión térmica predice un decrecimiento de λ con E , [43] de la forma $\lambda \sim E^p$ para valores apropiados de $p > 0$, asumido incluso en algunas versiones refinadas del proceso IBS [73, 71]. Sin embargo, estos refinamientos no evitan la incapacidad de los

mecanismos erosivos de predecir $\theta_c \neq 0$, de ahí que nuestras dos predicciones suponen cuestionar seriamente el paradigma BH actual. Así, nuestro modelo hidrodinámico predice (a orden lineal para el caso de Si) todas las observaciones experimentales acumuladas hasta la fecha. Es interesante destacar que la predicción de dependencia $\lambda \sim E$ también se ha observado en otros blancos *amorfizables* como SiO_2 [189], grafito [71], o carbón amorfo [19]. Esto sugiere que la generalidad del mecanismo de flujo viscoso inducido por stress es el mecanismo dominante (y el principal principio físico explicativo) para este tipo de sistemas.

No está claro, por otra parte, que para otros materiales en los que emergen nanopatrones por irradiación este sea también el caso (especialmente en el caso de los metales). La principal diferencia es que, para metales, no existe una capa amorfa propiamente dicha [191, 43], así que el transporte de material en la superficie está dominado por difusión y no por flujo viscoso. Para esta clase de sistemas, esperamos que modelos de reacción-difusión (específicamente los llamados modelos a dos campos en este ámbito [134, 55, 135]) proporcionen un marco teórico más apropiado. De hecho, este tipo de modelos se ha visto recientemente que proporcionan un buen acuerdo teoría-experimento para superficies de oro [100, 101]. La experiencia con sistemas análogos de formación de patrones (como las dunas en arena debidas al viento o debajo del mar) en los que este tipo de modelos fueron introducidos, pueden inspirar y mejorar este tipo de descripciones para esta generalización [7].

5.3.2 Velocidad del ripple

Como ya hemos discutido repetidas veces en esta tesis, el signo de la parte real de la relación de dispersión controla el valor del ángulo crítico, θ_c , que separa los ángulos de incidencia que producen superficies nanoestructuradas o planas (correspondiendo a la región sombreada de la Fig. 5.5). Los escenarios que se aplican al ángulo crítico, son los de (i) tipo no-BH para $g < 1/4$ y (ii) tipo BH para $g > 1/4$. Discutiremos ambos escenarios por separado.

Escenario tipo No-Bradley-Harper

En la Fig. 5.5 mostramos las predicciones de nuestra teoría de flujo viscoso en combinación con la predicción de Sigmund-Yamamura para la velocidad del ripple para

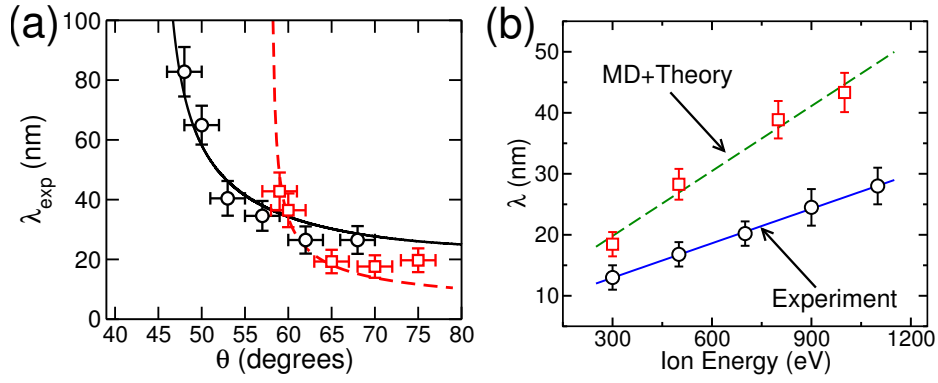
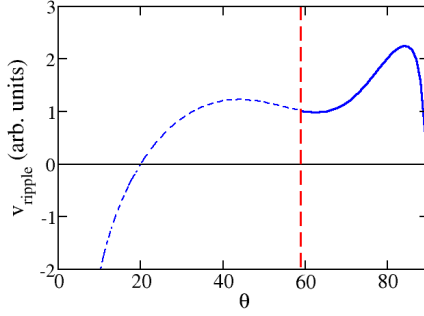


Figura 5.4: (a) Longitud de onda del ripple experimental frente al ángulo de incidencia θ para Si irradiado a 500 eV, usando Ar^+ (círculos negros, tomado de la Ref. [40]) y Xe^+ (cuadrados rojos). La línea sólida negra y la línea roja de trazos muestran ajustes de los datos experimentales a la Ec. (5.51) para $\theta_c = 46^\circ$ y 58° , respectivamente. (b) λ vs E para Xe^+ de acuerdo a la Ec. (5.50) usando datos de simulación MD (cuadrados rojos) y experimentos (círculos negros). Las líneas rectas representan ajustes lineales siguiendo la predicción teórica $\lambda \sim E$.

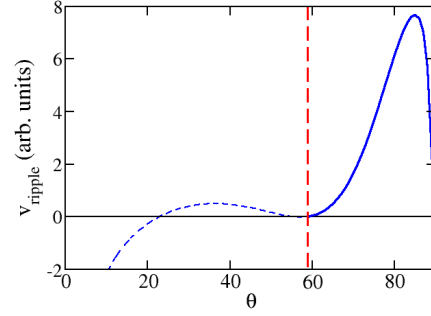
distintos pesos relativos entre ambos mecanismos (a través del parámetro adimensional, B). Cuando la velocidad del ripple está dominada por stress, Fig. 5.5a, la teoría predice la propulsión de los ripples para todos los ángulos de incidencia por encima de un nuevo ángulo crítico, $\hat{\theta}_c$. Este valor es independiente de θ_c y se localiza alrededor de 20° , por lo que está fuera de la región de ángulos de incidencia θ en los que el patrón se forma (es por tanto inobservable para el escenario no-BH). Aún más, $\hat{\theta}_c$ es robusto con respecto a los valores de g mientras que, como hemos discutido en las secciones previas, el ángulo crítico morfológico, θ_c , sí que depende fuertemente de la forma del campo de stress dentro del material. En la Fig. 5.5c mostramos el caso donde los términos erosivos son dominantes. En tal caso, usando los parámetros de Yamamura de la Ref. [117, 116] predecimos una transición en el signo de la velocidad del ripple alrededor de $65 - 70^\circ$, en consonancia con experimentos recientes [81].

Es llamativo como, para valores intermedios del parámetro B , el sistema presenta una bifurcación en el ángulo crítico, descrita gráficamente en la Fig. 5.6. En otras palabras, coexisten dos valores del ángulo crítico asociado a la velocidad $\tilde{\theta}_{c,\min/\max}$ si se da la condición $\theta_c < \tilde{\theta}_{c,\min}$ y además el parámetro B toma valores adecuados, en el rango entre 0.75 y 5 como muestra la figura.

a)



b)



c)

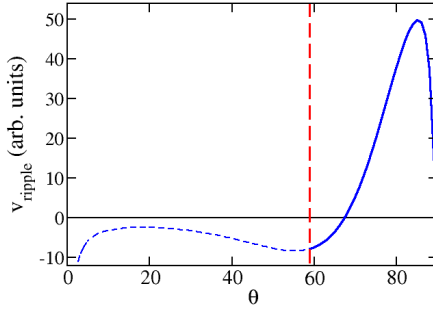


Figura 5.5: Escenario tipo No-BH para la velocidad del ripple para $g = -0,5$ y $B = 5$ (a), $B = 0,75$ (b), y $B = 0,2$ (c). En cada panel la velocidad total $V_{\text{stress}} + V_{\text{sputtering}}$ es presentada como función del ángulo de incidencia, θ . Las líneas azules discontinuas y las regiones sombreadas son regiones en las que la superficie es estable (no hay ripples). Valores positivos indican que los ripples se propagan en la dirección de la proyección del haz de iones.

Escenario tipo Bradley-Harper

En este caso, y dependiendo de los valores específicos de g y B , la situación es más peculiar. Por ejemplo, para $g = 1$ los patrones se podrían observar para $\theta < 65^\circ$ y la velocidad del ripple sería la mostrada en la Fig. 5.7. De nuevo, dependiendo de los valores precisos de g y B , puede haber dos transiciones de positivo (propulsión) a negativo y de nuevo a positivo. Esta *reentrada* se podría modificar para ajustarse al rango

de ángulos de incidencia en el que también se observa el patrón, lo que proporciona una interesante predicción experimental.

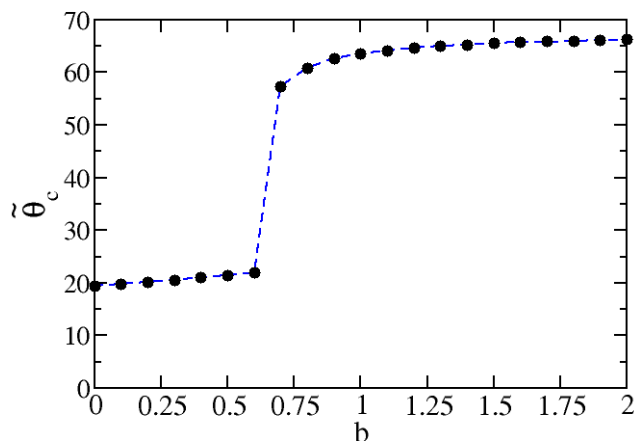


Figura 5.6: Bifurcación del ángulo crítico en función del parámetro B.

5.4 Conclusiones de capítulo

En resumen, hemos demostrado que la combinación de simulaciones por MD para la generación de *stress* microscópico con una teoría hidrodinámica que da cuenta de la relajación mesoscópica proporciona un marco robusto que puede explicar la variabilidad experimental de nanoestructuración por IBS de Si y, posiblemente, de otros materiales-blancos que sean también amorfizables por irradiación (típicamente semiconductores).

Nuestro enfoque puede predecir los valores de las magnitudes que caracterizan el proceso de formación de *ripples*, al igual que el ángulo crítico, la divergencia de la longitud de onda del *ripple* en la transición morfológica de tipo II, y la escala de la longitud de onda del *ripple*, incluyendo su universalidad o la falta del mismo con respecto a por ejemplo, un cambio en las especies de iones. Obtenemos buena concordancia con el grupo experimental del ICMC para irradiación con Xe^+ y Ar^+ , así como con otros que se resumen en la Tabla 2.1. Nuestras predicciones incluyen incluso el valor máximo del ángulo crítico que puede tener lugar dentro de un escenario de no-BH para

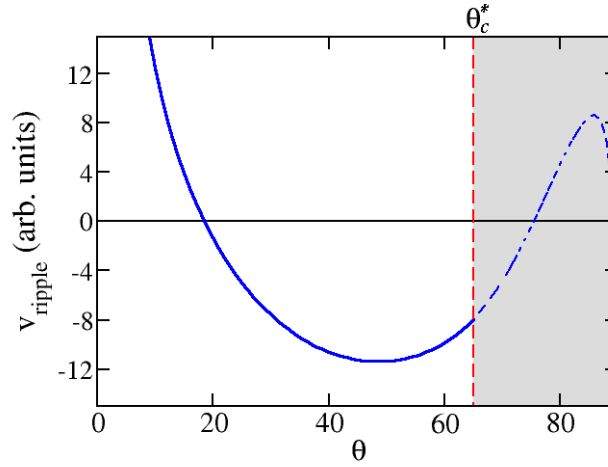


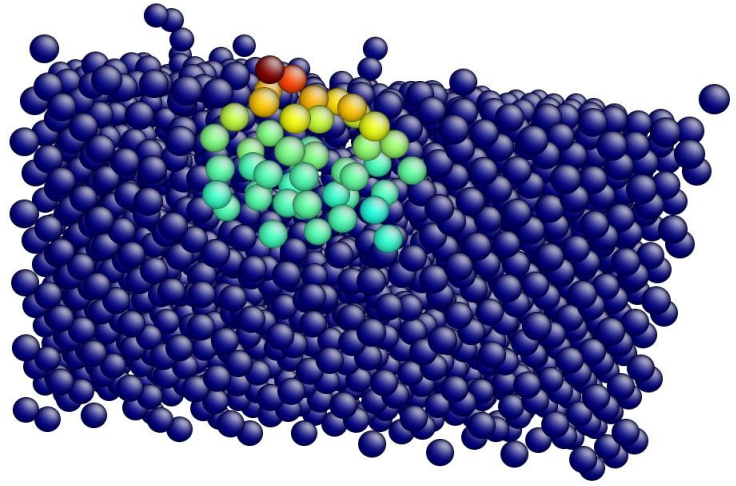
Figura 5.7: Escenario tipo BH para la velocidad del ripple con $g = 1$ y $B = 5$. En este caso, el signo de la contribución debida al *stress* es la opuesta a la del caso tipo no-BH. La región sombreada representa el rango de parámetros donde la superficie es estable y no presenta, por consiguiente, patrones.

la formación de *ripples*, apropiado para el Si y el cambio en el signo de la velocidad del mismo reportado en la Ref. [81]. Como mejoras en nuestro enfoque sobre los modelos más recientes anteriores, podemos destacar la importancia crucial de la evolución que sufre la intercara a-c en la formación de patrones y la dinámica.

Sin embargo, inevitablemente nuestro modelo requiere aproximaciones que están relacionadas, por una parte, con la viabilidad computacional (en su conexión con las simulaciones MD). Por otro lado, con la tratabilidad analítica en el caso de la descripción continua. La relajación de tales aproximaciones, posiblemente, puede afectar, por ejemplo, a los valores numéricos obtenidos, como el ángulo $61,8^\circ$ como cota superior de θ_c en escenarios no-BH; el valor del *ripple* en el plano de velocidad, etc. En el proceso de mejora en nuestras aproximaciones actuales, sería interesante hacer contacto con descripciones cinéticas asociadas a la dinámica del flujo de defectos, [126] que han sido recientemente validadas midiendo el *stress* en Si [87]. No obstante, creemos que nuestro enfoque general y conclusiones pueden aplicarse a una amplia gama de sistemas y condiciones experimentales. Así, se puede considerar el efecto sobre el valor de θ_c de

los parámetros experimentales para combinaciones distintas de iones/blancos a través de los cambios en la distribución espacial de la tensión y, por lo tanto, identificar similitudes y diferencias entre los diferentes casos.

Nuestros resultados también permiten la posibilidad de ángulos críticos más pequeños que 45° , como por ejemplo los observados para la sílice [96] que no han sido reportados con demasiada frecuencia, e incluso sugieren un posible papel del *stress* en escenarios tipo BH (como ocurre en la irradiación de compuestos binarios o en presencia de impurezas). También hemos encontrado que, tanto la velocidad y la dirección de propagación del *ripple*, pueden estar afectadas por el ángulo de incidencia, como se ha observado recientemente experimentalmente [79]. Sería interesante comparar nuestros resultados con experimentos similares realizados para otras especies de iones, con el fin de evaluar la influencia de la distribución de tensiones en la propagación en el plano del patrón.



6 — Líneas abiertas

6.1 Trabajo futuro y líneas de investigación abiertas

Dado que esta tesis tiene dos partes bien diferenciadas que se complementan, las líneas abiertas de cara a trabajo futuro van a estar dirigidas hacia dos aspectos, el modelo teórico y la simulaciones.

■ Teoría

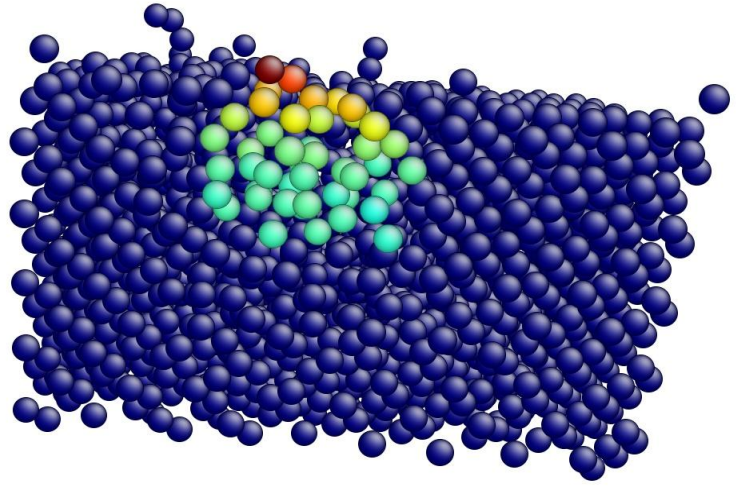
- Extender el modelo actual a tres dimensiones. Esto sería relevante puesto que aunque en los rangos de parámetros y situaciones contemplados por nosotros, no es relevante la tercera coordenada, es necesaria su inclusión para poder acceder al modelado de la rotación de los *ripples* y que aparezcan paralelos y no perpendiculares a la dirección de incidencia del haz tal y como se observa en algunos experimentos a incidencias rasantes.
- Resolver mediante métodos numéricos la ecuación para ir más allá del estudio de estabilidad lineal realizado en esta tesis y que aparezcan los fenómenos emergentes a tiempos más largos.

■ Simulaciones

- Realizar simulaciones en sistemas más grandes y a tiempos más largos tanto entre impactos como en tiempo neto.
- Cambiar la pareja química ión-blanco e incluso introducir blancos multicomponentes.

- Realizar simulaciones sistemáticas en energía y ángulo de incidencia para hacer un estudio completo de todas las posibles casuísticas.
- Realizar estudios profundos de la dinámica de los defectos para poder concatenar simulaciones de DM con métodos de Monte-Carlo cinético (KMC) y poder abarcar escalas de tiempo mayores.

Como vemos, todos estos puntos hacen que el estudio de la generación de patrones mediante IBS sea un campo en el que aún quedan muchos temas por investigar desde cualquiera de los dos enfoques.



7 — Contribuciones

7.1 Principales contribuciones de esta tesis

- Predicción de un ángulo crítico no universal a partir del cuál aparece patrón en una superficie de silicio cuando ésta es bombardeada por iones de xenón/argón a energías medias.
- Predicción de la velocidad de propagación de dicho patrón.
- Comprobación mediante simulación de las siguientes hipótesis:
 - La capa amorfa creada en el material se puede modelar como un fluido incompresible dado que la traza del tensor de tensiones de la parte fluida es igual a cero.
 - Es una buena aproximación modelar el efecto de un haz oblicuo mediante el giro de un haz a incidencia normal.
 - El estado de cristalinidad/tipo de amorfo inicial de la muestra no afecta transcurrido un determinado número de impactos a partir del cual alcanzamos un estado estacionario invariante a las condiciones iniciales.
- Modelado multiescala que acopla resultados numéricos de la DM con ecuaciones mesocópicas adaptadas de la mecánica de fluidos.

7.2 Artículos

- A. Moreno Barrado, M. Castro, J. Munoz-Garcia, R. Cuerno, **Stress vs sputtering effects in the propagation of surface ripples produced by ion-beam sputtering**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. vol. 365, no. Part A, pp. 13-16, December 2015.

JCR impact factor: 1.124 (2014)

- A. Moreno Barrado, M. Castro, R. Gago, L. Vázquez, J. Munoz-Garcia, A. Redondo-Cubero, B. Galiana, C. Ballesteros, R. Cuerno, **Nonuniversality due to inhomogeneous stress in semiconductor surface nanopatterning by low-energy ion-beam irradiation**, *Physical Review B*. vol. 91, no. 15, pp. 155303-1-155303-12, April 2015.

JCR impact factor: 3.736 (2014)

- A. Moreno Barrado, R. Gago, A. Redondo-Cubero, L. Vázquez, J. Munoz-Garcia, R. Cuerno, K. Lorenz, M. Castro, **Ion damage overrides structural disorder in silicon surface nanopatterning by low-energy ion beam sputtering**, *EPL*. vol. 109, no. 4, pp. 48003-p1-48003-p5, February 2015.

JCR impact factor: 2.095 (2014)

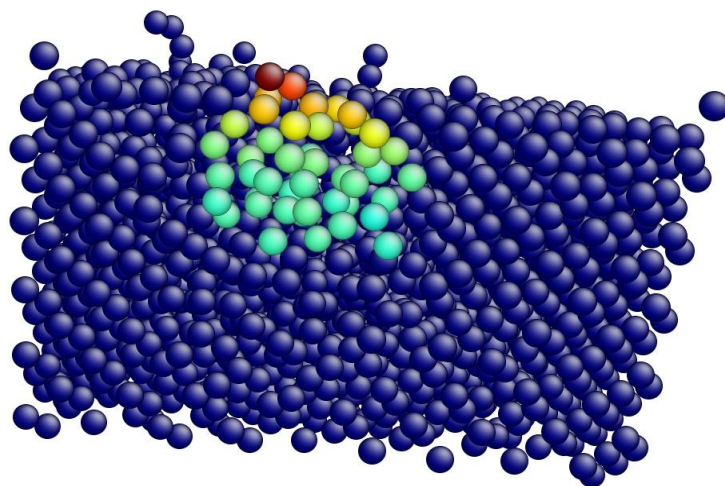
- J. Munoz-Garcia, L. Vázquez, M. Castro, R. Gago, A. Redondo-Cubero, A. Moreno Barrado, R. Cuerno, **Self-organized nanopatterning of silicon surfaces by ion beam sputtering**, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. vol. 86, pp. 1-44, December 2014.

JCR impact factor: 15.500 (2014)

7.3 Conferencias

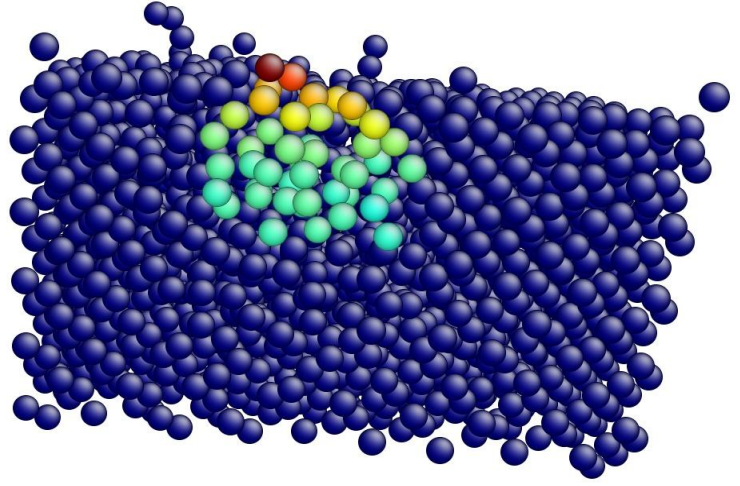
- A. Moreno Barrado, M. Castro, **Molecular dynamics of ion beam implantation of xenón, argon and silicon in crystalline silicon**, *International Symposium on Nanoscale Pattern Formation at Surfaces*. Copenhagen, Denmark, 26-30 May 2013
- M. Castro, A. Moreno Barrado, R. Cuerno, J. Munoz-Garcia, R. Gago, L. Váz-

- quez, **Stress-induced solid flow drives surface nanopatterning of silicon by ion-beam irradiation**, *International Symposium on Nanoscale Pattern Formation at Surfaces*. Copenhagen, Denmark, 26-30 May 2013
- A. Moreno Barrado, M. Castro, **Cumulative stress by ion implantation of Xe+. Si: A Molecular Dynamics approach**, *19th International Conference on Ion Implantation Technology*. Valladolid, Spain, 25-29 June 2012
 - A. Moreno Barrado, M. Castro, **Ion beam induced stress in crystalline silicon**, *Understanding Molecular Simulation - MolSim 2012*. Ámsterdam, Netherlands, 09-20 January 2012
 - A. Moreno Barrado, M. Castro, **Análisis numérico del stress inducido por bombardeo iónico**, *XVII Congreso de Física Estadística - FISES11*. Barcelona, Spain, 02-04 June 2011



A — Abreviaturas

Abreviatura	Significado
AFM	Atomic Force Microscope (Microscopio de fuerza atómica)
BCA	Binary Collision Approximation (Aproximación de colisiones binarias)
BH	Bradley-Harper (Teoría paradigmática para la irradiación mediante IBS)
DFT	Density Functional Theory (Teoría del funcional de la densidad)
DM	Dinámica Molecular
FFT	Fast Fourier Transformation (Transformada rápida de Fourier)
FIB	Focused Ion Beam (Igual que el SEM pero en lugar de electrones focalizados se utilizan iones)
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopio de transmisión electrónica de alta resolución)
IBS	Ion Beam Sputtering (Irradiación por haz de iones)
ICMM	Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
KMC	Kinetic Monte Carlo (Monte Carlo Cinético)
LAMMPS	Software multipropósito de Dinámica Molecular utilizado en esta tesis
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry (Espectrometría de retrodispersión de Rutherford)
SEM	Scanning Electron Microscope (Microscopio electrónico de barrido)
STM	Scanning Tunneling Microscope (Microscopio de efecto túnel)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopio electrónico de transmisión)
TRIM	Transport of Ions in Matter (Simulaciones de Monte Carlo para interacciones de iones y materia)



B — Potenciales Interatómicos

B.1 Stillinger-Weber

El potencial de Stillinger-Weber [174] fue introducido para simular configuraciones de orden local en silicio y fue uno de los primeros intentos de simulación para el silicio utilizando un potencial clásico. Su forma funcional viene dada por

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi(r_{ij}) + \sum_{ijk} g(r_{ij})g(r_{ik}) \left(\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2, \quad (\text{B.1})$$

donde θ_{jik} es el ángulo entre el enlace ij y el enlace ik ; y $g(r_{ij})$ es una función que decae con la distancia de corte media entre los primeros y los segundos vecinos. La idea intuitiva que hay detrás de este potencial es favorecer aquellos ángulos que están cercanos a la estructura tetraédrica del silicio cristalino (de ahí el término *cos*) y, al mismo tiempo, conseguir una estructura lo más compacta posible.

Este potencial es específicamente preciso para describir silicio cristalino y la reconstrucción de la superficie libre. Sin embargo, no es apropiado para situaciones con un número de coordinación bajo (tal y como sucede en la fase amorfa) [30].

B.2 Tersoff

La familia de potenciales desarrollada por Tersoff [184] está basada en la idea de que la fuerza de enlace entre dos átomos no es constante sino que, tal y como se deduce

de la mecánica cuántica, depende de la configuración local del entorno. De esta manera, se tiene en cuenta la distribución de la carga electrónica del enlace covalente.

El potencial de Tersoff se puede escribir de una manera muy similar a la de cualquier potencial a pares

$$V_{Tersoff} = \frac{1}{2} \sum_{ik} \phi_R(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} B_{ij} \phi_A(r_{ij}), \quad (\text{B.2})$$

donde ϕ_R y ϕ_A representan los términos *repulsivo* y *atractivo* respectivamente. Sin embargo, la diferencia entre este potencial a tres cuerpos y uno que solo sea a pares consiste en el coeficiente B_{ij} . Éste no es constante sino que depende de manera no trivial de una llamada función de coordinación, g_{ij} . Esta función se define como

$$g_{ij} = \sum_k f_c(r_{ik}) g(\theta_{jik}) f(r_{ij} - r_{ik}), \quad (\text{B.3})$$

donde $f_c(r)$, $f(r)$ y $g(\theta)$ son funciones específicas para cada una de las versiones del potencial de Tersoff.

Al contrario que el potencial de SW, este potencial se puede aplicar en una gran variedad de situaciones. El mayor inconveniente que tiene es el hecho de tener 6 funciones que ajustar y por lo tanto es difícil de obtener la correcta representación del potencial para cualquier sistema deseado.

B.3 Tersoff/ZBL

A pesar de que el potencial Tersoff es muy versátil y preciso, hay determinadas situaciones en las cuales no se puede aplicar directamente. En concreto, cuando la distancia entre los átomos es muy pequeña, este potencial no funciona correctamente (por ejemplo cuando los desplazamientos atómicos se deben a la llegada de un ion muy energético, como es nuestro caso). En estas situaciones, es común utilizar un apantallamiento Coulombico interpolado con otro potencial maestro como por ejemplo el Tersoff. En nuestro caso, ese apantallamiento se modela con el potencial ZBL [201]. Su forma funcional es

$$V_{ZBL} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_{ij}} \phi(r_{ij}/a), \quad (\text{B.4})$$

donde

$$a = \frac{0,8854a_0}{Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23}} \quad (\text{B.5})$$

y

$$\phi(x) = 0,181e^{-3,2x} + 0,5099e^{-0,9423x} + 0,2802e^{-0,4029x} + 0,02817e^{-0,2016x} \quad (\text{B.6})$$

La interpolación con el Tersoff se hace a través de la ecuación

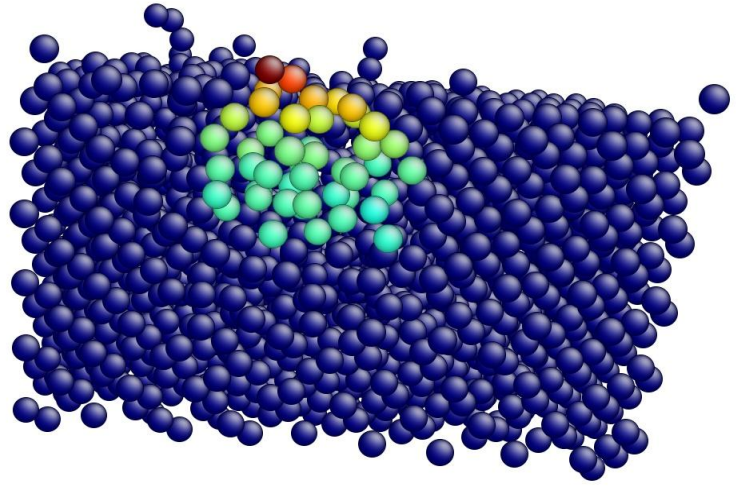
$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij}, \quad (\text{B.7})$$

$$V_{ij} = (1 - f_F(r_{ij})) V_{ij}^{ZBL} + f_F(r_{ij}) V_{ij}^{Tersoff} \quad (\text{B.8})$$

donde

$$f_F(r_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-A_F(r_{ij} - r_C)}} \quad (\text{B.9})$$

que es una función de tipo Fermi que se utiliza para suavizar la interpolación entre ambos potenciales. Los dos parámetros que aparecen en esta función son A_F que se utiliza para controlar cómo de abrupta es la transición entre potenciales y r_C es el radio de corte del potencial ZBL.



C — Códigos

C.1 Script de equilibrado en LAMMPS

```

dimension      3                #dimensión de la simulación
units          metal            #unidades utilizadas
boundary       p p s           #esto es necesario porque si dejamos a las componentes x
                                #e y relajarse, no tendríamos componentes en esa dirección del stress

atom_style     atomic           #trabajando con átomos
lattice        diamond 5.431    #fcc red cúbica diamante

region         silicon         block      0.0 9.0 0.0 9.0 0.0 20.0    units lattice
region         target          block      1.0 8.0 1.0 8.0 1.0 20.0    units lattice

create_box     2      silicon

create_atoms   1      region silicon

pair_style     tersoff/zbl
pair_coeff     * * SiXe.tersoff.zbl Si Xe

mass          1      28.06
mass          2      131.29

```

```

group    silicon region    silicon
group    target  region    target

velocity    silicon create  0.1 1212746

fix 1      all nve          #nve es el colectivo de equilibrado
fix 2      all viscous 0.1  #este número es del orden de magnitud del sobreamortiguamiento
                                #del silicio vibrando en frecuencia de Debye

compute myTemp target temp

compute peratom target stress/atom virial

compute p      target reduce sum c_peratom[1] c_peratom[2] c_peratom[3] c_peratom[4]
                                c_peratom[5] c_peratom[6]

variable    ourpress equal  -(c_p[1]+c_p[2]+c_p[3])/(3*0.603*vol)
#hay que multiplicar por la fracción de volumen que corresponde a nuestra zona

thermo 1      # Mide parametros termodinamicos cada n pasos (Temp, E_tot, Press, Vol, ...)

thermo_style  custom step dt temp etotal vol press v_ourpress c_myTemp

timestep    0.001

dump        1 all custom 200 dump.first id type xu yu zu vx vy vz

run 1600

region      silicon delete

region      silicon block -INF INF -INF INF -INF INF units lattice
region      aux1 block 0.5 8.5 0.5 8.5 0.5 400.0 units lattice

group       silicon delete

group       silicon region    silicon

```



```

group      aux1      region      aux1
group      disp      subtract    silicon aux1

velocity    all create 600 1212746

unfix      1
fix        2

fix         1 target nve
fix         2 disp   viscous 0.49

thermo 1 # Mide parametros termodinamicos cada n pasos (Temp, E_tot, Press, Vol, ...)

thermo_style    custom step dt temp etotal vol press v_ourpress c_myTemp

timestep        0.001

dump            1 all custom 200 dump.second id type xu yu zu vx vy vz

run 4000

write_restart   equilibrado.init

```

C.2 Ejemplo de un impacto en LAMMPS

```

units        metal
boundary      p p s
atom_modify  map array

read_data     temp.dat

lattice       diamond 5.431

region        all      block   -INF INF -INF INF -INF INF      units lattice
region        atomo    block   -INF INF -INF INF 20.5 INF      units lattice

```

```

region      target  block      1.0 8.0  1.0 8.0 1.0  20.0      units lattice

pair_style  tersoff/zbl
pair_coeff  * * SiAr.tersoff.zbl Si Ar

neighbor 5 bin
neigh_modify delay 15 every 1 check yes

create_atoms  2 single 5.0 5.0 21.0      units lattice

group      all      region all
group      atomo     region atomo
group      argon     type  2
group      ion       intersect atomo argon
group      silicon   subtract all ion
group      target    region target
group      disp      subtract silicon target

velocity    all create 300 873256
velocity    ion set 42.84 0.0 -489.64 units box

compute     myTemp target temp
compute     peratom target stress/atom virial
compute     p target reduce sum c_peratom[1] c_peratom[2] c_peratom[3] c_peratom[4]
                                c_peratom[5] c_peratom[6]
compute     virial all virial/atom
compute     4 all avg/atom

fix         1 target  nve
fix         2 disp  viscous 0.49
fix         4 ion    nve
fix         5 all dt/reset 1 0.0001 0.001 0.03      units lattice

variable    ourpress equal -(c_p[1]+c_p[2]+c_p[3])/(3*0.576*vol)

thermo      1 # Mide parametros termodinamicos cada n pasos (Temp, E_tot, Press, Vol, ...)

```

```
thermo_style      custom step dt temp etotal vol press v_ourpress c_myTemp c_p[1] c_p[2]
                                     c_p[3] c_p[4] c_p[5] c_p[6]

dump              1 all cfg 10 dump.impacto.*.cfg id type xs ys zs vx vy vz c_4[1] c_4[2]

run 6000

qrite_restart    temp.init
```

C.3 Ejemplo de *script* de la shell (bash)

```
#!/bin/bash

for (( i = 0; i '<=' 1000; i ++))

do

    echo " i= $i"

    var=$(grep zlo $i.dat | awk '{print $1 " " 120.0 " " $3 " " $4 }')

    sed "s/.*zlo.*$/$var/" < $i.dat > temp.dat

    let R=$RANDOM%4+3
    let S=$RANDOM%4+3
    let j=$i+1

    echo " j= $j "
    echo " R= $R "
    echo " S= $S "

    sed '/^create_atoms      2 single/ s/create_atoms      2 single.*/create_atoms
```

```
2 single '$R'.552 '$S'.415 21.0 units lattice/' < impacto.lmp > aux.lmp

mpirun -np 15 lmp_temp < aux.lmp

rm aux.lmp

mv dump.impacto dump.$j
mv log.lammps log.$j
mv dump.trayectoria dump.trayectoria.$j

restart2data temp.init temp.dat

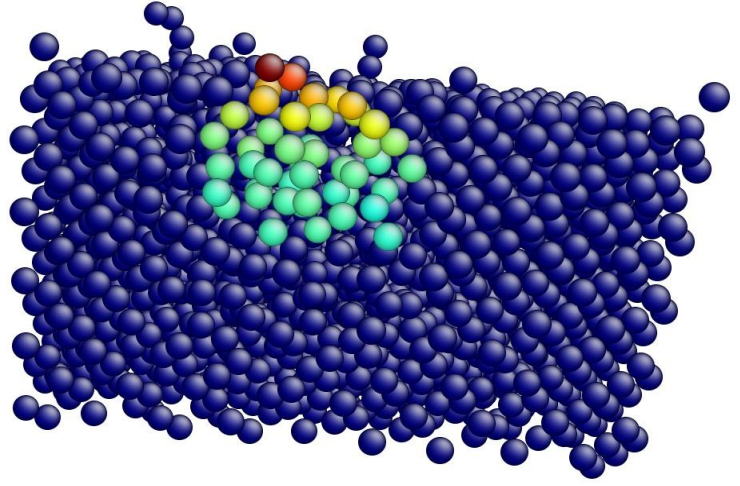
lmp_temp < borrado.lmp

restart2data temp.init $j.dat

rm log.lammps

sleep 30

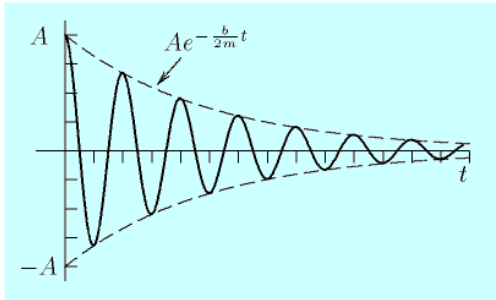
done
```



D — Método de frenado

La existencia de ondas viajeras en el volumen de simulación es un efecto debido al tamaño finito de la caja de simulación y, tal y como hemos mostrado en el Cap. 4 escala con $1/L$. En nuestras simulaciones hemos utilizado el mecanismo físico del oscilador sobreamortiguado para paliar este efecto [95].

La ecuación de un oscilador lineal amortiguado es



$$k\mathbf{x} + m\ddot{\mathbf{x}} = -r\dot{\mathbf{x}} \quad (\text{D.1})$$

donde k es la constante elástica del oscilador, m es su masa, $\mathbf{x}$ es el vector de posiciones de la partícula oscilante y r es el coeficiente de amortiguamiento. En nuestro caso usaremos un amortiguamiento lineal con la velocidad de la partícula porque lo que queremos es que cuanto más rápida sea la oscilación, más se vea amortiguada.

En la ecuación de arriba, hay dos constantes indeterminadas, k y r . Para conseguir una descripción lo más realista posible vamos a proceder de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
k\mathbf{x} + m\ddot{\mathbf{x}} &= -r\dot{\mathbf{x}}, \\
\frac{k}{m}\mathbf{x} + \ddot{\mathbf{x}} &= -\frac{r}{m}\dot{\mathbf{x}}.
\end{aligned}
\tag{D.2}$$

Dado que las tres direcciones espaciales van a ser equivalentes, podemos resolver el problema monodimensionalmente proponiendo la siguiente solución $x = A \exp \lambda t$ para obtener que

$$\lambda = -\frac{r}{2m} \pm \sqrt{\frac{r^2}{4m^2} - \frac{k}{m}},
\tag{D.3}$$

la cual es una expresión para λ . Dado que conocemos que la respuesta del sistema va a ser de naturaleza oscilatoria, podemos identificar $\lambda = i\omega - \delta$. De esta manera y asumiendo que $\frac{r^2}{m^2} - \frac{4k}{m} > 0$ llegamos a

$$\delta = \frac{r}{2m},
\tag{D.4}$$

$$\omega^2 = \frac{k}{m} - \frac{r^2}{4m^2},
\tag{D.5}$$

y asumiendo la tendencia $\omega \rightarrow 0$ obtendríamos la expresión para el parámetro de amortiguamiento

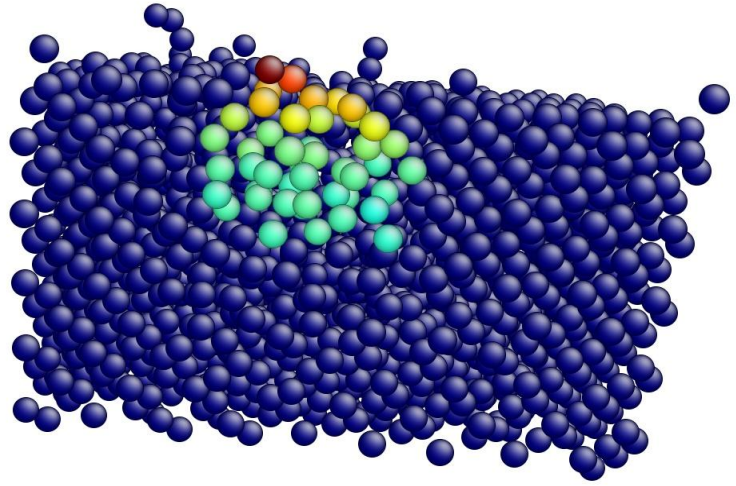
$$r = 2\sqrt{km}.
\tag{D.6}$$

Aún seguimos necesitando el parámetro k . Dado que queremos que el sólido se comporte de la manera más realista posible, vamos a asumir que la oscilación media de las partículas de un sólido obedecen a la expresión $\omega_{mean} \approx \frac{3}{4}\omega_D$ donde ω_D es la frecuencia de Debye y su valor se obtiene mediante la expresión $\hbar\omega_D = k_B T$ donde k_B es la constante de Boltzmann. De ahí que la Ec. (D.6) se transforme en

$$r = \frac{3mk_B T}{2\hbar}
\tag{D.7}$$

obteniendo así el valor deseado para el parámetro r .

De esta manera, podemos introducir un término de apantallamiento en las ecuaciones de movimiento de los átomos de la frontera y simular un sólido infinito con una caja de simulación de tamaño finito y condiciones de contorno periódicas.



E — Métodos experimentales ICMM

Con el fin de darle completitud a la tesis, en este apéndice resumimos los métodos de preparación y análisis que se utilizan en el grupo experimental con el que colaboramos en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC).

E.1 Preparación de las muestras

Nuestros datos experimentales se obtienen utilizando blancos de Si(100) de tipo p comercial ($380\text{ }\mu\text{m}$ grosor, $1\text{--}10\text{ m}\Omega\text{cm}$) los cuales han sido irradiados con haces de Xe^+ y Ar^+ a diferentes ángulos de incidencia en el rango de los $300\text{--}1100\text{ eV}$ como en la Ref. [40]. Los iones han sido extraídos de una fuente comercial de Kaufman (Veeco(c)) con un sistema de rejilla de 3 cm . Se ha tenido especial cuidado en evitar la contaminación de partículas metálicas, lo cual además ha sido monitorizado via espectrometría de *backscattering* de Rutherford. El ángulo de incidencia tiene una resolución de $\pm 2^\circ$. La densidad de corriente en la posición a la que se encuentra el blanco en el plano paralelo a la rejilla de la fuente (J_0) está en el rango de los $30\text{--}50\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Se han utilizado valores bajos de J_0 para evaluar los primeros momentos del régimen lineal siguiendo los criterios de la Ref. [40].

E.2 Análisis de las muestras

Las imágenes de la morfología de las superficies han sido tomadas *ex-situ* con un microscopio AFM Nanoscope IIIa (Bruker) operando en modo contacto-intermitente y usando cantilevers (Bruker) con un radio de curvatura nominal de 8 nm. Ver una muestra de topografía en la Fig. 5.1(a). También hemos utilizado un microscopio de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) para hacer un análisis de microestructura de las características de los *ripples*. Se ha tenido especial cuidado durante la preparación de las muestras para la observación por HRTEM para no modificar la superficie de la capa de silicio amorfo original que se genera bajo una irradiación de baja energía. Con respecto a esto, las laminillas necesarias para la transparencia electrónica han sido preparadas utilizando un haz de iones focalizado (FIB), protegiendo la superficie de la muestra con una lámina de Pt depositado encima y puliendo con iones de Ga^+ a incidencia prácticamente normal. Las muestras fueron examinadas con un Philips Tecnai F20 que operaba a 200 keV. Mostramos un ejemplo en la Fig. 5.1(b).

El foco y las condiciones de contraste de la imagen de multihaz han sido elegidos para magnificar el contraste de la intercara amorfo-cristalina. Nótese que de manera similar a los experimentos a energías medias [47], las intercaras libre y a-c que confinan la capa amorfa muestra topografías de *ripples* similares con un desplazamiento horizontal, motivando la hipótesis realizada para el modelo continuo.

Las variaciones en el contraste que se observan en la zona cristalina del Si están asociadas con variaciones pequeñas del grosor de la muestra y a los daños producidos mediante el FIB a lo largo de la superficie de la sección. Para poder reducir estos daños en las muestras de semiconductores preparadas para el TEM, es común realizar un pulido post-FIB con iones de Ar^+ a ángulos de incidencia prácticamente rasantes. No obstante, en este trabajo no se ha realizado ningún trabajo post-FIB protegiendo así la superficie de la muestra irradiada. El tamaño de la capa amorfa del Si (la que aparece más brillante en la imagen), la interfaz amorfo-cristalina y la capa de Pt depositada han sido analizadas usando las imágenes del HRTEM a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$. Se puede observar un ejemplo en la imagen grande de abajo de la Fig. E.1, donde la variación del grosor de la capa amorfa que se asocia con la topografía es claramente visible y se encuentra en el rango de entre los 3 y los 6 nm.

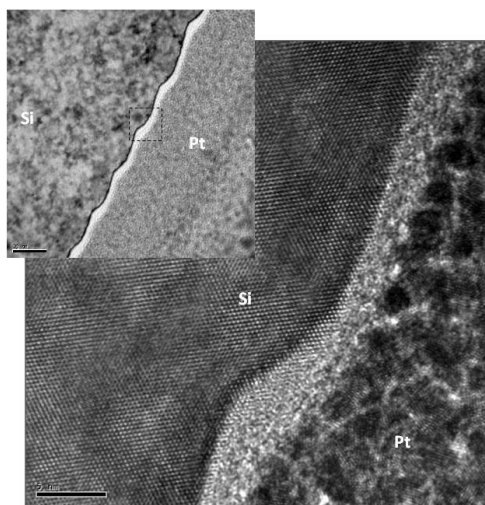
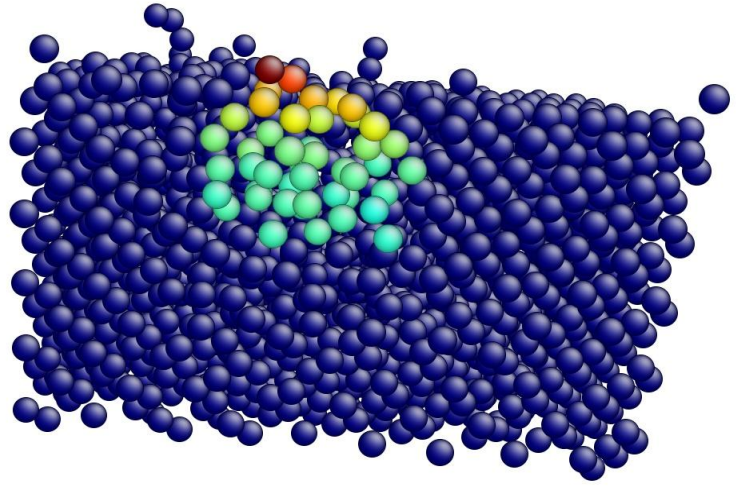


Figura E.1: Imagen pequeña de arriba: Imagen de la sección transversal por multihaz en la dirección $\langle 110 \rangle$, correspondiente a la Fig. 5.1(a). La barra representa 20 nm. Imagen grande de abajo: Imagen de HRTEM del área marcada con un cuadrado en el centro de la imagen de arriba. La imagen de HRTEM nos permite apreciar la característica red $\{111\}$ de la franja que está en fase cristalina. Las variaciones en el grosor de la capa amorfa también son claramente visibles junto con la capa de platino. La barra representa 5 nm.



Bibliografía

- [1] B. Abendroth y col. «Binary-collision modeling of ion-induced stress relaxation in cubic BN and amorphous C thin films». En: *Applied Physics Letters* 90.18 (2007), pág. 181910.
- [2] P. F. Alkemade. «Propulsion of Ripples on Glass by Ion Bombardment». En: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), pág. 107602.
- [3] Bruno Andreotti y col. «Giant aeolian dune size determined by the average depth of the atmospheric boundary layer». En: *Nature* 457.7233 (2009), págs. 1120-1123.
- [4] Eitan Anzenberg y col. «Nanoscale surface pattern formation kinetics on germanium irradiated by Kr⁺ ions». En: *Physical Review B* 86.24 (2012), pág. 245412.
- [5] Eitan Anzenberg y col. «Time-resolved measurements of nanoscale surface pattern formation kinetics in two dimensions on ion-irradiated Si». En: *Physical Review B* 84.21 (2011), pág. 214108.
- [6] Jean-Noël Aqua y col. «Interrupted Self-Organization of SiGe Pyramids». En: *Phys. Rev. Lett.* 110 (9 feb. de 2013), pág. 096101.
- [7] Igor S. Aranson y Lev S. Tsimring. «Patterns and collective behavior in granular media: Theoretical concepts». En: *Rev. Mod. Phys.* 78 (2 jun. de 2006), págs. 641-692.

- [8] T. Aste y U. Valbusa. «Ripples and ripples: from sandy deserts to ion-sputtered surfaces». En: *New Journal of Physics* 7 (2005), pág. 122.
- [9] Osman El-Atwani y col. «Nanopatterning of metal-coated silicon surfaces via ion beam irradiation: Real time x-ray studies reveal the effect of silicide bonding». En: *Journal of Applied Physics* 113.12 (2013), págs. 124305-124305.
- [10] Osman El-Atwani y col. «Real time x-ray studies during nanostructure formation on silicon via low energy ion beam irradiation using ultrathin iron films». En: *Applied Physics Letters* 101.26 (2012), págs. 263104-263104.
- [11] Osman El-Atwani y col. «The significance of in situ conditions in the characterization of GaSb nanopatterned surfaces via ion beam sputtering». En: *Journal of Applied Physics* 110.7 (2011), págs. 074301-074301.
- [12] Tanmoy Basu, Jyoti Ranjan Mohanty y Tapobrata Som. «Unusual pattern formation on Si(100) due to low energy ion bombardment». En: *Applied Surface Science* 258 (2012), págs. 9944-9948.
- [13] Tanmoy Basu y T Som. «Temporal evolution of ripple pattern on silicon surface: An ion induced solid flow approach». En: *Applied Surface Science* (2014).
- [14] KM Beardmore y N Grønbech-Jensen. «Direct simulation of ion-beam-induced stressing and amorphization of silicon». En: *Physical Review B* 60.18 (1999), págs. 610-616.
- [15] P Bettotti y col. «Silicon nanostructures for photonics». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 14.35 (2002), pág. 8253.
- [16] S Bhattacharjee y col. «The role of carbon in ion beam nano-patterning of silicon». En: *Applied Physics Letters* 103.18 (2013), pág. 181601.
- [17] Andreas Biermanns y col. «Tuning the shape and damage in ion-beam induced ripples on silicon». En: *Physica Status Solidi A* 208.11 (2008), págs. 2608-2611.
- [18] Andreas Biermanns y col. «X-ray scattering and diffraction from ion beam induced ripples in crystalline silicon». En: *Journal of Applied Physics* 104 (2008), pág. 044312.
- [19] O. Bobes, K. Zhang y H. Hofsäss. En: *Phys. Rev. B* 86 (2012), pág. 235414.

- [20] Omar Bobes, Kun Zhang y Hans Hofsäss. «Ion beam induced surface patterns due to mass redistribution and curvature-dependent sputtering». En: *Physical Review B* 86.23 (2012), pág. 235414.
- [21] VA Borodin. «Molecular dynamics simulation of annealing of post-ballistic cascade remnants in silicon». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 282 (2012), págs. 33-37.
- [22] R. M. Bradley y P. D. Shipman. «Spontaneous Pattern Formation Induced by Ion Bombardment of Binary Compounds». En: *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010), pág. 145501.
- [23] R. Mark Bradley y Eun-Hee Cirlin. «Theory of improved resolution in depth profiling with sample rotation». En: *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996), pág. 3722.
- [24] R.M. Bradley. En: *Phys. Rev. B* 87.20 (2013), pág. 205408.
- [25] R.M. Bradley y J.M.E. Harper. «Theory of ripple topography induced by ion bombardment». En: *J. Vac. Sci. Technol. A* 6.4 (1988), págs. 2390-2395.
- [26] A.-D. Brown y J. Erlebacher. «Temperature and fluence effects on the evolution of regular surface morphologies on ion-sputtered Si(111)». En: *Physical Review B* 72 (2005), pág. 075350.
- [27] A.-D. Brown y col. «Transient Topographies of Ion Patterned Si(111)». En: *Physical Review Letters* 95 (2005), pág. 056101.
- [28] Markus J Buehler. «Atomistic and continuum studies of deformation and failure in brittle solids and thin film systems». Tesis doct. Stuttgart, Germany: University of Stuttgart, 2004.
- [29] L. Bukonte y col. «Comparison of molecular dynamics and binary collision approximation simulations for atom displacement analysis». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 297 (2013), págs. 23-28.
- [30] A. Carlsson. «Beyond pair potentials in elemental transition metals and semi-conductors». En: *Solid State Phys.* 43 (1990), págs. 1-91.

- [31] G. Carter. En: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), pág. 455.
- [32] G. Carter. «The physics and applications of ion beam erosion». En: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001), R1.
- [33] G. Carter y V Vishnyakov. «Roughening and ripple instabilities on ion-bombarded Si». En: *Physical Review B* 54.24 (1996), pág. 17647.
- [34] G Carter, V Vishnyakov y MJ Nobes. «Ripple topography development on ion bombarded Si». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 115.1 (1996), págs. 440-445.
- [35] G. Carter y col. En: *Radiation Effects Defects Solids* 33.2 (1977), pág. 65.
- [36] G Carter y col. «Ripple production induced by oblique incidence ion bombardment of Si». En: *Vacuum* 45.1 (1994), págs. 71-77.
- [37] G. Carter y col. «The effects of ion species and target temperature on topography development on ion bombarded Si». En: *Journal of Applied Physics* 78.6 (1995), págs. 3559-3565.
- [38] Mario Castro y Rodolfo Cuerno. «Hydrodynamic approach to surface pattern formation by ion beams». En: *Applied Surface Science* 258.9 (2012), págs. 4171-4178.
- [39] Mario Castro y Rodolfo Cuerno. «Ion induced solid flow». En: *arXiv preprint arXiv:1007.2144* (2010).
- [40] M Castro y col. «Stress-induced solid flow drives surface nanopatterning of silicon by ion-beam irradiation». En: *Physical Review B* 86.21 (2012), pág. 214107.
- [41] M.J. Caturla y col. «Ion-beam processing of silicon at keV energies: A molecular-dynamics study». En: *Physical Review B* 54.23 (1996), pág. 16683.
- [42] HY Chan y col. «The effect of interatomic potential in molecular dynamics simulation of low energy ion implantation». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 228.1 (2005), págs. 240-244.

- [43] W. L. Chan y E. Chason. «Making waves: Kinetic processes controlling surface evolution during low energy ion sputtering». En: *J. Appl. Phys.* 101 (2007), pág. 121301.
- [44] E. Chason y V. Shenoy. En: *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sec. B* 272 (2012), pág. 178.
- [45] Eric Chason y Vivek Shenoy. «Surface nanopatterning mechanisms by keV ions: Linear instability models and beyond». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 272 (2012), págs. 178-182.
- [46] E. Chason y col. En: *Physical Review Letters* 72.19 (1994), pág. 3040.
- [47] T. K. Chini y col. «Energy-dependent wavelength of the ion-induced nanoscale ripple». En: *Phys. Rev. B* 67 (2003), pág. 205403.
- [48] T.K. Chini, D.P. Datta y S.R. Bhattacharyya. «Ripple formation on silicon by medium energy ion bombardment». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009), pág. 224004.
- [49] TK Chini, MK Sanyal y SR Bhattacharyya. «Energy-dependent wavelength of the ion-induced nanoscale ripple». En: *Physical Review B* 66.15 (2002), 153404_1-153404_4.
- [50] Dhanraj K. Chokappa y Paulette Clancy. «A computer simulation study of the melting and freezing properties of a system of Lennard-Jones particles». En: *Molecular Physics* 61.3 (1987), págs. 597-615. DOI: 10.1080/00268978700101341.
- [51] Dhanraj K. Chokappa y Paulette Clancy. «A computer simulation study of the melting and freezing properties of a system of Lennard-Jones particles». En: *Molecular Physics* 61.3 (1987), págs. 617-634. DOI: 10.1080/00268978700101351.
- [52] Debasree Chowdhury, Debabrata Ghose y Biswarup Satpati. «Production of ordered and pure Si nanodots at grazing ion beam sputtering under concurrent substrate rotation». En: *Materials Science and Engineering: B* 179 (2014), págs. 1-5.

- [53] M. C. Cross y P. C. Hohenberg. «Pattern formation outside of equilibrium». En: *Review of Modern Physics* 65 (1993), pág. 851.
- [54] M. Cross y H. Greenside. *Pattern Formation and Dynamics in Nonequilibrium Systems*. Cambridge, England: Cambridge University Press, 2009.
- [55] R. Cuerno y col. En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 269 (2011), pág. 894.
- [56] R. Cuerno y col. «Universal non-equilibrium phenomena at submicrometric surfaces and interfaces». En: *European Physical Journal Special Topics* 146 (2007), pág. 427.
- [57] D. P. Datta y T. K. Chini. En: *Physical Review B* 69 (2004), pág. 235313.
- [58] D. P. Datta y T. K. Chini. En: *Physical Review B* 76 (2007), pág. 075323.
- [59] B. Davidovitch, M. J. Aziz y M. P. Brenner. «On the stabilization of ion sputtered surfaces». En: *Phys. Rev. B* 76 (2007), pág. 205420.
- [60] C. A. Davis. «A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment». En: *Thin Solid Films* 226.1 (1993), págs. 30-34.
- [61] W. Eckstein y col. «Influence of the interaction potential on simulated sputtering and reflection data». En: *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* 24.2 (1992), págs. 171-176.
- [62] J. Erlebacher y col. En: *Physical Review Letters* 82.11 (1999), pág. 2330.
- [63] B. Fazio y col. En: *ACS Nano* 5 (2011), pág. 5945.
- [64] J. M. Finner y col. «A molecular dynamics study of defect production due to low-energy collisions». En: *Modelling and Simulation* 495 (1999).
- [65] D. A. Frenkel y B. Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation*. 2nd. Orlando, FL, USA: Academic Press, Inc., 2001. ISBN: 0122673514.
- [66] R. Gago y col. «Production of ordered silicon nanocrystals by low-energy ion sputtering». En: *Applied Physics Letters* 78 (2001), pág. 3316.
- [67] Sandeep Kumar Garg y col. «Evolution of ripple morphology on Si (100) by 60-keV argon ions». En: *Applied Surface Science* 258.9 (2012), págs. 4135-4138.

- [68] K. Gärtner y B. Weber. «Simulation of ion beam induced crystallization and amorphization in (001) silicon». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 180.1-4 (jun. de 2001), págs. 274-279. ISSN: 0168583X.
- [69] Hubert Gnaser. *Low Energy Ion Irradiation of Solid Surfaces*. Springer-Verlag, New York, 1999.
- [70] GF Grom y col. «Ordering and self-organization in nanocrystalline silicon». En: *Nature* 407.6802 (2000), págs. 358-361.
- [71] S. Habenicht. En: *Phys. Rev. B* 63 (2001), pág. 125419.
- [72] S. Habenicht y col. En: *Phys. Rev. B* 65 (2002), pág. 115327.
- [73] S Habenicht y col. «Ion beam erosion of graphite surfaces studied by STM: Ripples, self-affine roughening and near-surface damage accumulation». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 161 (2000), pág. 958.
- [74] Hellmut Haberland, Zinetulla Insepov y Michael Moseler. «Molecular-dynamics simulation of thin-film growth by energetic cluster impact». En: *Physical Review B* 51.16 (1995), pág. 11061.
- [75] E.F.C. Haddeman y B.J. Thijsse. «Transient sputtering of silicon by argon studied by molecular dynamics simulations». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 202 (abr. de 2003), págs. 161-167. ISSN: 0168583X.
- [76] M. P. Harrison y R. M. Bradley. «The crater function approach to ion-induced nanoscale pattern formation: Craters for flat surfaces are insufficient». En: *arXiv:1403.2011* (2014).
- [77] Matt P. Harrison y R. Mark Bradley. «Crater function approach to ion-induced nanoscale pattern formation: Craters for flat surfaces are insufficient». En: *Phys. Rev. B* 89 (24 jun. de 2014), pág. 245401.

- [78] Hartmut Hensel y Herbert M Urbassek. «Disordering and annealing of a Si surface under low-energy Si bombardment». En: *Radiation Effects and Defects in Solids* 142.1-4 (1997), págs. 497-515.
- [79] H. Hofsäss. «Surface instability and pattern formation by ion-induced erosion and mass redistribution». En: *Appl. Phys. A* 114 (2014), pág. 401.
- [80] H. Hofsäss, O. Bobes y K. Zhang. «Is sputtering relevant for ion-induced self-organized pattern formation?» En: *AIP Conf. Proc.* 1525 (2013), pág. 386.
- [81] H. Hofsäss y col. «Propagation of ripple patterns on Si during ion bombardment». En: *Phys. Rev. B* 88 (7 ago. de 2013), pág. 075426.
- [82] H. Hofsäss y col. «Propagation of ripple patterns on Si during ion bombardment». En: *Phys. Rev. B* 88 (7 ago. de 2013), pág. 075426.
- [83] E Holmström, A Kuronen y K Nordlund. «Threshold defect production in silicon determined by density functional theory molecular dynamics simulations». En: *Physical Review B* 78.4 (2008), pág. 045202.
- [84] M. Z. Hossain y col. «Ion impact crater asymmetry determines surface ripple orientation». En: *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011), pág. 151913.
- [85] David Humbird, David B Graves y col. «Ion-induced damage and annealing of silicon. Molecular dynamics simulations». En: *Pure and Applied Chemistry* 74.3 (2002), págs. 419-422.
- [86] David Humbird y col. «Molecular dynamics simulations of Ar bombardment of Si with comparison to experiment». En: *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 25.6 (2007), págs. 1529-1533.
- [87] Yohei Ishii y col. «Stress evolution in Si during low-energy ion bombardment». En: *Journal of Materials Research* 29 (24 dic. de 2014), págs. 2942-2948. ISSN: 2044-5326.
- [88] J. Keinonen J. Samela K. Nordlund y V. N. Popok. En: *Nucl. instrum. Methods Phys. Res. B* 255 (2007), pág. 253.
- [89] Douglas J Jerolmack y col. «Internal boundary layer model for the evolution of desert dune fields». En: *Nat. Geosci.* 5.3 (2012), págs. 206-209.

- [90] Z. X. Jiang y P. F. A. Alkemade. En: *Applied Physics Letters* 75.3 (1998), pág. 315.
- [91] N Kalyanasundaram, JB Freund y HT Johnson. «A multiscale crater function model for ion-induced pattern formation in silicon». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.22 (2009), pág. 224018.
- [92] N Kalyanasundaram, JB Freund y HT Johnson. «Atomistic Determination of Continuum Mechanical Properties of Ion-Bombarded Silicon». En: *Journal of Engineering Materials and Technology* 127 (2005), pág. 457.
- [93] N Kalyanasundaram y col. «Single impact crater functions for ion bombardment of silicon». En: *Applied Physics Letters* 92.13 (2008), págs. 131909-131909.
- [94] N. Kalyanasundaram y col. «Stress evolution due to medium-energy ion bombardment of silicon». En: *Acta Mater.* 54 (2006), pág. 483.
- [95] Frank Karetta y Herbert M Urbassek. «Molecular-dynamics simulations of bulk and surface damage production in low-energy Cu-Cu bombardment». En: *Journal of applied physics* 71.11 (1992), págs. 5410-5418.
- [96] A. Keller, S. Facsko y W. Möller. En: *J. Phys.: Cond. Matter* 21 (2009), pág. 495305.
- [97] Adrian Keller y Stefan Facsko. «Ion-Induced Nanoscale Ripple Patterns on Si Surfaces: Theory and Experiment». En: *Materials* 3.10 (2010), págs. 4811-4841.
- [98] Adrian Keller y col. «Anisotropic scaling of ripple morphologies on high-fluence sputtered silicon». En: *Physical Review B* 79.11 (2009), pág. 115437.
- [99] Adrian Keller y col. «Simultaneous formation of two ripple modes on ion sputtered silicon». En: *Nanotechnology* 19.13 (2008), pág. 135303.
- [100] JH Kim y col. «One-dimensional pattern of Au nanodots by ion-beam sputtering: formation and mechanism». En: *Nanotechnology* 22.28 (2011), pág. 285301.
- [101] J-H Kim y col. «Role of nonlinearities and initial prepatterned surfaces in nanobead formation by ion-beam bombardment of Au (001): Experiments and theory». En: *Physical Review B* 87.8 (2013), pág. 085438.

- [102] Pilnam Kim, Manouk Abkarian y Howard A Stone. «Hierarchical folding of elastic membranes under biaxial compressive stress». En: *Nat. Mater.* 10.12 (2011), págs. 952-957.
- [103] Koji Kobashi. *Diamond films: chemical vapor deposition for oriented and heteroepitaxial growth*. Elsevier, 2010.
- [104] I. Koponen, M. Hautala y O.-P. Sievänen. «Simulations of Ripple Formation on Ion-Bombarded Solid Surfaces». En: *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), pág. 2612.
- [105] Nobuyoshi Koshida y Nobuo Matsumoto. «Fabrication and quantum properties of nanostructured silicon». En: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 40.5 (2003), págs. 169-205.
- [106] Monika Koster y Herbert M Urbassek. «Atomistic simulation of stress effects in a-Si due to low-energy Si impact». En: *Surface science* 496.3 (2002), págs. 196-208.
- [107] Monika Koster y Herbert M Urbassek. «Modification of a-Si under 100 eV Si atom bombardment». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 180.1 (2001), págs. 299-305.
- [108] Monika Koster y HM Urbassek. «Stress relaxation in a-Si induced by ion bombardment». En: *Physical Review B* 62.16 (2000), págs. 219-224.
- [109] Nawoyuki A Kubota y col. «Molecular dynamics simulations of low-energy (25–200 eV) argon ion interactions with silicon surfaces: Sputter yields and product formation pathways». En: *Journal of Applied Physics* 83.8 (1998), págs. 4055-4063.
- [110] Tanuj Kumar y col. «Ion beam-generated surface ripples: new insight in the underlying mechanism». En: *Nanoscale Research Letters* 8 (2013), pág. 336.
- [111] GW Lewis y col. «The mechanisms of etch pit and ripple structure formation on ion bombarded Si and other amorphous solids». En: *Nuclear Instruments and Methods* 170.1 (1980), págs. 363-369.

- [112] Bartosz Liedke, Karl-Heinz Heinig y Wolfhard Möller. «Surface morphology and interface chemistry under ion irradiation—Simultaneous atomistic simulation of collisional and thermal kinetics». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 316 (2013), págs. 56-61.
- [113] G. Lu y E. Kaxiras. «Overview of Multiscale Simulations of Materials». En: *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology*. Ed. por M. Rieth y W. Schommers. American Scientific Publishers, Valencia, CA, 2005.
- [114] F Ludwig y col. «Si (100) surface morphology evolution during normal-incidence sputtering with 100–500 eV Ar⁺ ions». En: *Applied Physics Letters* 81.15 (2002), págs. 2770-2772.
- [115] S. Macko y col. «Is keV ion-induced pattern formation on Si(001) caused by metal impurities?» En: *Nanotechnol.* 21 (2010), pág. 085301.
- [116] C S Madi, H B George y M J Aziz. «Linear stability and instability patterns in ion-sputtered silicon». En: *J. Phys.: Cond. Matter* 21.22 (2009), pág. 224010.
- [117] C. S. Madi y col. «Multiple bifurcation types and the linear dynamics of ion sputtered surfaces». En: *Phys. Rev. Lett.* 101.24 (2008), pág. 246102.
- [118] Charbel S Madi y Michael J Aziz. «Multiple scattering causes the low energy–low angle constant wavelength topographical instability of argon ion bombarded silicon surfaces». En: *Applied Surface Science* 258.9 (2012), págs. 4112-4115.
- [119] Charbel S Madi, H Bola George y Michael Aziz. «Linear stability and instability patterns in ion-sputtered silicon». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.22 (2009), pág. 224010.
- [120] C.S. Madi y col. «Erratum: Multiple bifurcation types and the linear dynamics of ion sputtered surfaces [Phys. Rev. Lett. 101, 246102 (2008)]». En: *Physical Review Letters* 107.4 (2011), pág. 049902.
- [121] C.S. Madi y col. «Mass Redistribution Causes the Structural Richness of Ion-Irradiated Surfaces». En: *Physical Review Letters* 106.6 (2011), pág. 66101.

- [122] C.S. Madi y col. «Multiple bifurcation types and the linear dynamics of ion sputtered surfaces». En: *Physical Review Letters* 101.24 (2008), pág. 246102.
- [123] M.A. Makeev, R. Cuerno y A.L. Barabási. «Morphology of ion-sputtered surfaces». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 197.3 (2002), págs. 185-227.
- [124] L. Marqués y col. «Recrystallization of atomically balanced amorphous pockets in Si: A source of point defects». En: *Physical Review B* 76.15 (oct. de 2007). ISSN: 1098-0121.
- [125] R. M. M. Mattheij, S. W. Rienstra y J. H. P. ten Thije Boonkkamp. *Partial Differential Equations: Modeling, Analysis, Computation*. SIAM, 2005.
- [126] T. M. Mayer, E. Chason y A. J. Howard. «Roughening instability and ion-induced viscous relaxation of SiO₂ surfaces». En: *J. Appl. Phys.* 76 (1994), pág. 1633.
- [127] S. G. Mayr y col. «Mechanisms of radiation-induced viscous flow: role of point defects». En: *Physical Review Letters* 90 (2003), pág. 055505.
- [128] AM Mazzone. «Ion-beam thinning An atomistic view by molecular dynamics simulations». En: *Ultramicroscopy* 85.1 (2000), págs. 15-21.
- [129] N. Medhekar y col. En: *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009), pág. 224021.
- [130] M. C. Moore y col. «Structural and sputtering effects of medium energy ion bombardment of silico». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 225 (2004), pág. 241.
- [131] Ana Moreno-Barrado y col. «Nonuniversality due to inhomogeneous stress in semiconductor surface nanopatterning by low-energy ion-beam irradiation». En: *Physical Review B* 91.15 (2015), pág. 155303.
- [132] W. W. Mullins. «Theory of thermal grooving». En: *Journal of Applied Physics* 28 (1957), pág. 333.
- [133] J. Muñoz-García, R. Cuerno y M. Castro. En: *Phys. Rev. B* 78 (2008), pág. 205408.

- [134] J. Muñoz-García y col. «Self-organized surface nanopatterning by ion beam sputtering». En: *Toward Functional Nanomaterials*. Ed. por Zhiming Wang. Springer, New York, 2009.
- [135] Javier Muñoz-García y col. «Self-organized nanopatterning of silicon surfaces by ion beam sputtering». En: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 86 (2014), págs. 1-44.
- [136] M. A. Nastasi, J. W. Mayer y J. K. Hirvonen. *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications*. New York: Cambridge University Press, 1996.
- [137] M. Navez, C. Sella y D. Chaperot. «Étude de l'attaque du verre par bombardement ionique». En: *Comptes Rendus. Académie des Sciences* 254 (1962), pág. 240.
- [138] Maureen L. Nietiadi y Herbert M. Urbassek. «Influence of local curvature on sputtering». En: *Applied Physics Letters* 103.11 (2013), pages.
- [139] Maureen L Nietiadi y col. «Sputtering of dimers off a silicon surface». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* (2012).
- [140] J. Nord, K. Nordlund y J. Keinonen. «Amorphization mechanism and defect structures in ion-beam-amorphized Si, Ge, and GaAs». En: *Physical Review B* 65.16 (abr. de 2002), págs. 1-14. ISSN: 0163-1829.
- [141] J. Nord y col. «Modelling of compound semiconductors: analytical bond-order potential for gallium, nitrogen and gallium nitride». En: *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003), pág. 5649.
- [142] K. Nordlund. «Molecular dynamics simulation of ion ranges in the 1–100 keV energy range». En: *Computational Materials Science* 3.4 (1995), págs. 448-456. ISSN: 09270256.
- [143] K. Nordlund y R. Averback. «Collision cascades in metals and semiconductors: defect creation and interface behavior». En: *Journal of Nuclear Materials* 276.1-3 (ene. de 2000), págs. 194-201. ISSN: 00223115.

- [144] K. Nordlund y col. «Defect production in collision cascades in elemental semiconductors and fcc metals». En: *Physical Review B* 57.13 (1998), págs. 7556-7570.
- [145] K Nordlund y col. «Recoils, flows and explosions: surface damage mechanisms in metals and semiconductors during 50 eV–50 keV ion bombardment». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 148.1 (1999), págs. 74-82.
- [146] S. A. Norris, M. P. Brenner y M. J. Aziz. «From crater functions to partial differential equations: a new approach to ion bombardment induced nonequilibrium pattern formation». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009), pág. 224017.
- [147] S. A. Norris y col. «Molecular dynamics of single-particle impacts predicts phase diagrams for large scale pattern formation». En: *Nat. Commun.* 2 (2011), pág. 276.
- [148] Scott A. Norris. En: *Phys. Rev. B* 86 (23 2012), pág. 235405. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.235405.
- [149] Scott A. Norris. «Stability analysis of a viscoelastic model for ion-irradiated silicon». En: *Phys. Rev. B* 85 (15 abr. de 2012), pág. 155325. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.155325.
- [150] Scott A Norris. «Stress-induced patterns in ion-irradiated silicon: Model based on anisotropic plastic flow». En: *Physical Review B* 86.23 (2012), pág. 235405.
- [151] S. E. Orchard. En: *Applied Science Research* 11A (1962), pág. 451.
- [152] A. Oron, S. H. Davis y S. G. Bankoff. En: *Rev. Mod. Phys.* 69 (1997), pág. 931.
- [153] G Ozaydin-Ince y KF Ludwig Jr. «In situ x-ray studies of native and Mo-seeded surface nanostructuring during ion bombardment of Si (100)». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.22 (2009), pág. 224008.
- [154] Lars Pastewka y col. «Surface amorphization, sputter rate, and intrinsic stresses of silicon during low energy Ga⁺ focused-ion beam milling». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 267.18 (2009), págs. 3072-3075.

- [155] L Pavesi y col. «Optical gain in silicon nanocrystals». En: *Nature* 408.6811 (2000), págs. 440-444.
- [156] Lourdes Pelaz, Luis A Marqués y Juan Barbolla. «Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon». En: *Journal of Applied Physics* 96.11 (2004), págs. 5947-5976.
- [157] J. Peltola, K. Nordlund y J. Keinonen. «Effects of damage build-up in range profiles in crystalline Si; Molecular dynamics simulations». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 195.3-4 (oct. de 2002), págs. 269-280. ISSN: 0168583X.
- [158] Joy C. Perkinson y col. «Model-independent test of the truncated crater function theory of surface morphology evolution during ion bombardment». En: *Phys. Rev. B* 89 (11 mar. de 2014), pág. 115433.
- [159] S. Plimpton. «Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics». En: *Journal of Computational Physics* 117.1 (1995), págs. 1-19.
- [160] Jean-Christophe Pothier, François Schiettekatte y Laurent Lewis. «Flowing damage in ion-implanted amorphous silicon». En: *Physical Review B* 83.23 (jun. de 2011), págs. 1-9. ISSN: 1098-0121.
- [161] Yudi Rosandi y Herbert M Urbassek. «Glancing ion incidence on Si (100): Influence of surface reconstruction on ion subsurface channeling». En: *Physical Review B* 85.15 (2012), pág. 155430.
- [162] AS Rudy y VK Smirnov. «Hydrodynamic model of wave-ordered structures formed by ion bombardment of solids». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 159.1 (1999), págs. 52-59.
- [163] Riccardo Rurali. «Colloquium: Structural, electronic, and transport properties of silicon nanowires». En: *Reviews of Modern Physics* 82.1 (2010), págs. 427-449.
- [164] Babak Sadigh y col. «Mechanism of boron diffusion in silicon: An ab initio and kinetic Monte Carlo study». En: *Physical Review Letters* 83.21 (1999), pág. 4341.

- [165] J. A. Sánchez-García y col. «Tuning the surface morphology in self-organized ion beam nanopatterning of Si(001) via metal incorporation: from holes to dots». En: *Nanotechnology* 19 (2008), pág. 355306.
- [166] Iván Santos, Luis A Marqués y Lourdes Pelaz. «Modeling of damage generation mechanisms in silicon at energies below the displacement threshold». En: *Physical Review B* 74.17 (2006), pág. 174115.
- [167] Iván Santos y col. «Molecular dynamics characterization of as-implanted damage in silicon». En: *Materials Science and Engineering: B* 124 (2005), págs. 372-375.
- [168] P. Sigmund. «A mechanism of surface micro-roughening by ion bombardment». En: *J. Mat. Sci.* 8 (1973), pág. 1545.
- [169] P. Sigmund. «Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets». En: *Phys. Rev.* 184 (1969), pág. 383.
- [170] Roger Smith. *Atomic and ion collisions in solids and at surfaces: theory, simulation and applications*. Cambridge University Press, 2005.
- [171] Tapobrata Som y Dinakar Kanjilal. *Nanofabrication by Ion-beam Sputtering: Fundamentals and Applications*. CRC Press, 2012.
- [172] *Sputtering by ion bombardment. Theoretical concepts*. Springer, Berlin, 1981.
- [173] J Stangl, V Holy y Guenther Bauer. «Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures». En: *Reviews of Modern Physics* 76.3 (2004), pág. 725.
- [174] F.H. Stillinger y T. A. Weber. «Computer simulation 3990 736 of local order in condensed phases of silicon». En: *Physical Review B* 31.737 (1985), págs. 5262-5271.
- [175] D.M. Stock, B. Weber y K Gärtner. «Role of the bond defect for structural transformations between crystalline and amorphous silicon: A molecular-dynamics study». En: *Physical Review B* 61.12 (2000), págs. 8150-8154.
- [176] P. Süle y K.-H. Heinig. «The molecular dynamics simulation of ion-induced ripple growth». En: *Journal of Chemical Physics* 131.20 (2009), pág. 204704.

- [177] Meijie Tang y col. «Intrinsic point defects in crystalline silicon: Tight-binding molecular dynamics studies of self-diffusion, interstitial-vacancy recombination, and formation volumes». En: *Physical Review B* 55.21 (1997), pág. 14279.
- [178] Ming Tang y Alain Karma. «Surface Modes of Coherent Spinodal Decomposition». En: *Phys. Rev. Lett.* 108.26 (2012), pág. 265701.
- [179] N. Taniguchi. «On the Basic Concept of Nanotechnology». En: *Proc. Intl. Conf. on Production Engineering (ICPE)*. 1974.
- [180] J. Tarus, K. Nordlund y A. Kuronen. «Effect of surface on defect creation by self-ion bombardment of Si (001)». En: *Physical Review B* 58.15 (1998).
- [181] Marc Teichmann y col. «Pattern formation on Ge by low energy ion beam erosion». En: *New Journal of Physics* 15.10 (2013), pág. 103029.
- [182] J. Tersoff. «Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties». En: *Phys. Rev. B* 38 (14 nov. de 1988), págs. 9902-9905. DOI: 10.1103/PhysRevB.38.9902.
- [183] J. Tersoff. «Erratum: Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems». En: *Phys. Rev. B* 41 (5 feb. de 1990), págs. 3248-3248. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.3248.2.
- [184] J. Tersoff. «New empirical approach for the structure and energy of covalent systems». En: *Physical Review B* 37 (12 abr. de 1988), págs. 6991-7000. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.6991.
- [185] Silva K. Theiss y col. «Atomic scale models of ion implantation and dopant diffusion in silicon». En: *Thin Solid Films* 365.2 (2000), págs. 219-230.
- [186] B.J. Thijsse, T.P.C. Klaver y E.F.C. Haddeman. «Molecular dynamics simulation of silicon sputtering: sensitivity to the choice of potential». En: *Applied Surface Science* 231-232 (jun. de 2004), págs. 29-38. ISSN: 01694332.
- [187] H. Trinkaus. «Dynamics of viscoelastic flow in ion tracks: origin of plastic deformation of amorphous materials». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 146.1 (1998), págs. 204-216.

- [188] H. Trinkaus y A. I. Ryazanov. «Viscoelastic Model for the Plastic Flow of Amorphous Solids under Energetic Ion Bombardment». En: *Phys. Rev. Lett.* 74 (25 jun. de 1995), págs. 5072-5075. DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.5072.
- [189] C. C. Umbach, R. L. Headrick y K.-C. Chan. «Spontaneous Nanoscale Corrugation of Ion-Eroded SiO₂: The Role of Ion-Irradiation-Enhanced Viscous Flow». En: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), pág. 246104.
- [190] HM Urbassek. «Molecular-dynamics simulation of sputtering». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research ...* 122 (1997).
- [191] U. Valbusa, C. Boragno y F. Buatier de Mongeot. «Nanostructuring surfaces by ion sputtering». En: *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002), pág. 8153.
- [192] Loup Verlet. «Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules». En: *Phys. Rev.* 159 (1 jul. de 1967), págs. 98-103.
- [193] V Vishnyakov y G Carter. «Ne⁺, Ar⁺ and Xe⁺ ion bombardment induced and suppressed topography on Si». En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 106.1 (1995), págs. 174-178.
- [194] H Windischmann. «An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering». En: *Journal of Applied Physics* 62.5 (1987), págs. 1800-1807.
- [195] Y Yin, B Gates e Y Xia. «A Soft Lithography Approach to the Fabrication of Nanostructures of Single Crystalline Silicon with Well-Defined Dimensions and Shapes». En: *Advanced Materials* 12.19 (2000), págs. 1426-1430.
- [196] Y Yin, D McKenzie y M Bilek. «Intrinsic stress induced by substrate bias in amorphous hydrogenated silicon thin films». En: *Surface and Coatings Technology* 198.1 (2005), págs. 156-160.
- [197] K Zhang y col. «Morphology of Si surfaces sputter-eroded by low-energy Xe ions at glancing incident angle». En: *Surface and Coatings Technology* 203.17 (2009), págs. 2395-2398.

- [198] K Zhang y col. «Pattern formation of Si surfaces by low-energy sputter erosion». En: *Surface and Coatings Technology* 201.19 (2007), págs. 8299-8302.
- [199] J. Zhou y M. Lu. «Mechanism of Fe impurity motivated ion-nanopatterning of Si (100) surfaces». En: *Physical Review B* 82 (2010), pág. 125404.
- [200] B. Ziberi y col. «Highly ordered nanopatterns on Ge and Si surfaces by ion beam sputtering». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009), pág. 224003.
- [201] J. F. Ziegler, J. P. Biersack y U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Matter*. New York: Pergamon, 1985.
- [202] James F Ziegler y Jochen P Biersack. *SRIM-2008, Stopping Power and Range of Ions in Matter*. Nuclear Energy Agency-OECD/NEA, 2008.
- [203] Floris A. Zwanenburg y col. «Silicon quantum electronics». En: *Reviews of Modern Physics* 85.3 (2013), págs. 961-1019.