

Caracterización de nanoestructuras sub-superficiales utilizando espectroscopía de aniquilación de positrones

Nanostructures subsurface characterization using positron annihilation spectroscopy

Carlos Eugenio Macchi

¹IFIMAT, UNICEN y CONICET– Pinto 399 CP:B7000GHG, Tandil, Argentina.
e-mail: cmacchi@exa.unicen.edu.ar

RESUMEN

La espectroscopía de aniquilación de positrones (PAS) ha demostrado ser una poderosa herramienta para el estudio de defectos en sólidos ya que posee características únicas debido a su alta sensibilidad a la presencia de defectos tales como vacancias, aglomerados de vacancias o nanohuecos. Asimismo, PAS posibilita la identificación y caracterización de cada uno de estos defectos. Existen diferentes variantes experimentales de PAS tales como la espectrometría temporal positrónica, que permite identificar y cuantificar los distintos tipos de defectos, y el ensanchamiento Doppler que brinda información no solo sobre los defectos sino, también, sobre las especies atómicas que decoran los sitios de atrapamiento de los positrones. Estas técnicas, acopladas a un haz de positrones lentos permiten estudiar, además, defectos sub-superficiales en materiales con espesores inferiores al micrómetro, films y coatings. En este trabajo, se presentan dos ejemplos que ponen de manifiesto la potencialidad de PAS para el estudio de defectos sub-superficiales en: i) vidrios de sílice implantados con iones de oro y ii) oro rugosado.

Palabras clave: Aniquilación de Positrones, Películas delgadas, implantación de iones, defectos sub-superficiales

ABSTRACT

Positron annihilation spectroscopy (PAS) has proved to be a powerful tool for the study of defects in solids due to its high sensitivity to the presence of defects such as vacancies, vacancy agglomerates or voids. Furthermore, PAS allows to identify and characterize each of these defects. There are different experimental variations of PAS technique such as positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS), which allows to identify and quantify different types of defects and Doppler Broadening that provides information not only about the defects but also on the atomic species that decorate the positrons trapping sites (ie, chemical environments). These experimental techniques coupled with a slow positron beam can be used to study defects profile and subsurface defects in films and coatings. In this paper, we present two examples that demonstrate the potential of PAS for the study of subsurface defects in: i) silica glass implanted with gold ions and ii) high-area nanostructured gold films..

Keywords: Positron Annihilation Spectroscopy, Films, ion implantation, subsurface defects.

1. INTRODUCCIÓN

La espectroscopía de aniquilación de positrones (PAS) es una poderosa y versátil herramienta para el estudio de distintos tipos de materiales nivel nanoestructural: metales, semiconductores, polímeros ya que posee características únicas debido a su alta sensibilidad a la presencia de defectos de tamaño atómico y nanométrico tales como vacancias, aglomerados de vacancias o nanohuecos (voids) [1,3]. Asimismo, PAS posibilita la identificación y caracterización de cada uno de estos defectos siendo posible obtener, además, información experimental detallada de la estructura electrónica y atómica de la región estudiada por los positrones. Existen diferentes variantes experimentales del estudio del proceso de

aniquilación electrón-positrón tales como la espectrometría temporal de aniquilación de positrones (PALS), que permite identificar y cuantificar los distintos tipos de defectos y el ensanchamiento Doppler (simple DBS y en coincidencia CDB) que brinda información no sólo sobre los defectos sino, también, sobre las especies atómicas que decoran los sitios de atrapamiento de los positrones (i.e.; entornos químicos). Por otra parte, variando la energía de implantación de los positrones es posible explorar zonas de la muestra que van desde unos pocos nanómetros de profundidad hasta llegar a varios micrones.

Los positrones una vez que penetran en la muestra, reducen drásticamente su energía llegando a energías del orden de las térmicas en unos pocos picosegundos. Una vez frenado, el positrón se difunde hasta que se aniquila con un electrón del medio. Para cada energía de implantación, una fracción de los positrones difunde hacia la superficie de la muestra, otra fracción se aniquila en un estado de bulk mientras que el resto es atrapado en defectos de volumen abierto tipo-vacancia para posteriormente aniquilarse. Los positrones que se difunden hacia la superficie de la muestra tienen una muy alta probabilidad de formar un estado ligado con un electrón de la superficie, estado que se denomina positronio (Ps), y ser re-emitidos hacia el vacío [1, 4]. Además, si en dichos materiales hay defectos de mayor tamaño tales como nanohuecos o poros, el positrón atrapado en el defecto también puede capturar un electrón del medio y formar Ps. El Ps se puede formar en dos estados de espín: el estado triplete, orto-positronio (o-Ps) con una probabilidad de formación de 3/4 y el estado singulete, para-positronio (p-Ps) con una probabilidad de formación de 1/4. El p-Ps se aniquila preferentemente emitiendo 2 rayos γ y está caracterizado por un tiempo de vida en el vacío de 125ps. El o-Ps tiene un tiempo de vida característico, en el vacío, de 142ns. Sin embargo, su tiempo de vida se puede acortar a unos pocos nanosegundos cuando el o-Ps intercambia su electrón por otro de espín opuesto del material, este proceso se denomina pick-off. El o-Ps se aniquila emitiendo, preferentemente, 3γ por aniquilación con el electrón propio o, si es por pick-off, se emiten 2γ . En el caso del Ps atrapado en un nanohueco, sus características de aniquilación dependen del tamaño del nanohueco y de la composición química de la superficie del mismo [5]; en tal sentido, el Ps se ha constituido en la sonda ideal para estudiar nanohuecos y poros con tamaños típicos mayores a 1nm ya que el tiempo de vida del o-Ps es la única técnica disponible hasta el momento que permite obtener en forma directa el tamaño de los nanohuecos.

En este trabajo, se presentan dos ejemplos que ponen de manifiesto la potencialidad de PAS para el estudio y caracterización de defectos sub-superficiales en distintos materiales. En el primer caso se mostrará la información que puede obtenerse del estudio de muestras de vidrio amorfo implantadas con iones de oro utilizando tres variantes de PAS (PALS, DBS y CBD). Específicamente, se presentará una descripción completa de los defectos introducidos en la muestra por el tratamiento de implantación iónica. Por otra parte, en el segundo caso, se presentarán resultados de la caracterización microestructural de películas delgadas de oro sometidas a un proceso electroquímico de “rugosado” con el fin de aumentar su superficie específica utilizando las técnicas DBS y 3 γ -PAS.

El presente trabajo está estructurado de la siguiente manera: en la sección II se dan detalles sobre muestras estudiadas; en la sección III se presentan las técnicas experimentales utilizadas para estudiar las muestras mencionadas; en la sección IV se presentan y discuten los resultados obtenidos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Las muestras de vidrios de sílice fueron obtenidas de bloques de vidrio de sílice (Herafil 1 de Heraeus) producidos por la fusión de cristales de cuarzo natural. Posteriormente, la muestra virgen fue implantada con iones de Au con una energía de 190 keV y un flujo de 5×10^{14} iones/cm². Con el fin de evitar el calentamiento de la muestra, durante la implantación se mantuvo constante el flujo de iones en un valor de 0.1 μ A/cm². El rango proyectado de implantación de los iones, R_p , calculado usando el programa SRIM [6] fue $R_p = 67$ nm con una dispersión $\Delta R_p = 14$ nm.

Por otra parte, muestras de oro nanoestructurado de alta superficie específica fueron preparadas siguiendo el procedimiento descrito en la Ref. [7]. Específicamente, láminas de oro, previamente limpiadas, fueron anodizadas en una celda electroquímica convencional que contenía 0.5M de H₂SO₄ a 2.40V (con respecto al del electrodo saturado de calomelanos) por diferentes tiempos (t) con el objeto de formar una gruesa capa de óxido de oro hidrolizada. Incrementando t, el grosor de dicha capa formada sobre el sustrato de Au aumenta. Inmediatamente después, el óxido hidrolizado fue electroreducido aplicando un potencial variable desde 2.40V hasta -0.25V a una velocidad de 0.02 V/s. Con el objeto de garantizar la total electroreducción de la capa de óxido, el electrodo se mantuvo en el potencial final por

un tiempo de 5 min. El aumento del área de la superficie de la película de Au producido después del tratamiento electroquímico (ciclo de anodizado/reducción) se estimó en forma voltamétrica mediante el factor de rugosidad, R [7] el cual se define como:

$$R = Q_f / Q_i \quad 1)$$

En este trabajo, se usó dicho factor como una medida directa del aumento del área de la superficie. En la Ec. (1), Q_i y Q_f son, respectivamente, las cargas involucradas en la electroreducción de un monocapa de Au antes y después del tratamiento de anodizado (ver más detalles en la Ref.[8]). El factor de rugosidad R puede ser controlado a través del valor de t debido a que un incremento del tiempo de anodizado aumenta el espesor de la capa de óxido hidrolizado lo que produce un aumento del espesor de la capa de Au sobre el sustrato. Usando las técnicas SEM y STM se encontró que las películas de Au de alta superficie específica poseen una estructura tipo-columnar y que contienen una gran densidad de poros en su interior [7]. Por su parte, en la Ref. [7] se muestra una imagen SEM de la estructura característica de la muestra de Au nanoestructurado estudiada.

2.1 Métodos

a) Espectroscopía de Ensanchamiento Doppler Simple (DBS)

Las medidas DBS se utilizan para obtener información acerca de la distribución de defectos presentes en las muestras a estudiar. El perfil de defectos de una muestra se obtiene midiendo, para diferentes energías de implantación de positrón, el pico de 511keV correspondiente a la energía de aniquilación del par electrón-positrón. Por su parte, la profundidad media de implantación de los positrones \bar{z} (en nanómetros) está relacionada con la energía de implantación E (en keV) mediante la ecuación $\bar{z} = AEn$ donde A y n son parámetros empíricos [1]. Si bien estudios teóricos reportaron que los parámetros A y n dependen del material en estudio [9], en este trabajo se utilizaron los valores reportados por Vehanen et al. [10] que son ampliamente utilizados en la literatura, $A = 40/\rho$ (donde ρ es la densidad del material en g/cm³) y $n = 1.6$.

Los cambios en este pico de energía se caracterizan usualmente a través del parámetro de “forma” S . El parámetro S representa la fracción de positrones que se aniquilan con electrones de bajo momentum y se define como la relación entre el área central del pico de 511keV respecto al área total del pico, tal como se muestra en la Fig. 1(a). El valor de S aumenta cuando los positrones se aniquilan en defectos tipo vacancia y/o cuando el Ps se aniquila por pick-off.

Si en una muestra de un material homogéneo no existen defectos, cada valor medido de $S(E)$ puede considerarse como una combinación lineal de dos estados característicos del material, el estado de bulk (S_b) y el estado de superficie (S_s), es decir:

$$S(E) = S_b f_b(E) + S_s f_s(E) \quad 2)$$

donde $f_b(E)$, $f_s(E)$ son, para cada energía, las fracciones de positrones que se aniquilan en los estados de bulk y superficie respectivamente. Los valores de S medidos varían monótonamente desde S_s a S_b

Por otra parte, si la muestra contiene defectos, para describir la curva $S(E)$ se deben tener en cuenta los estados de aniquilación de positrones en los mismos, por lo que la expresión para $S(E)$ resulta:

$$S(E) = S_b f_b(E) + S_s f_s(E) + \sum_i S_{di} f_{di}(E) \quad 3)$$

donde S_{di} y $f_{di}(E)$ son el parámetro S característico del defecto i y la fracción de positrones que se aniquilan en el mismo, respectivamente. Modelando la curva $S(E)$ con la ecuación estacionaria de la difusión de positrones en medios homogéneos es posible obtener la distribución de perfiles de defectos y las fracciones de aniquilación $f_s(E)$, $f_b(E)$ y $f_{di}(E)$, respectivamente [11]

En este trabajo, las medidas DBS fueron realizadas en el haz de positrones lentos de la Universidad de Trento (Italia) [12]. Este haz, del tipo electrostático permite implantar positrones con energías comprendidas entre 80eV y 26keV; estas energías corresponden a profundidades medias de implantación entre 0.6nm y algunos micrones. El detector utilizado para la detección de la radiación gamma es un detector de Ge-hiperpuro con una resolución de 1.2keV para el pico de 511keV. Para cada

energía de implantación se obtuvieron aproximadamente 3×10^5 cuentas bajo el pico.

En este trabajo, las medidas DBS fueron realizadas en el haz de positrones lentos de la Universidad de Trento (Italia) [12]. Este haz, del tipo electrostático permite implantar positrones con energías comprendidas entre 80eV y 26keV; estas energías corresponden a profundidades medias de implantación entre 0.6nm y algunos micrones. El detector utilizado para la detección de la radiación gamma es un detector de Ge-hiperpuro con una resolución de 1.2keV para el pico de 511keV. Para cada energía de implantación se obtuvieron aproximadamente 3×10^5 cuentas bajo el pico.

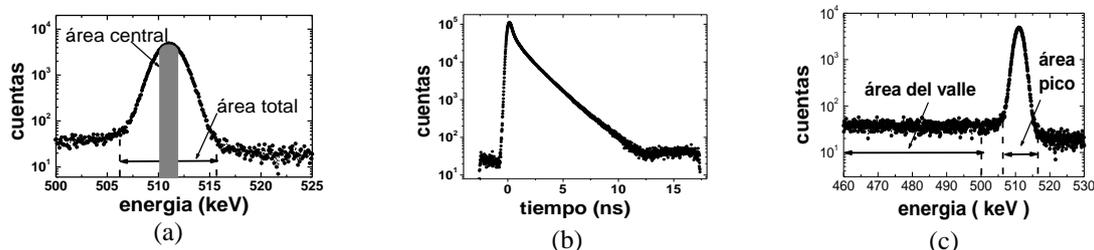


Figura 1: (a) Pico de 511keV correspondiente a la energía de aniquilación del par electrón-positrón. Se indican las áreas centrales y totales que se utilizan para calcular el parámetro S. (b) Espectro típico de tiempo de vida. (c) Espectro de energía en el que se indican el área del pico y del valle que se utilizan para calcular la fracción de o-Ps.

b) Espectroscopía de Ensanchamiento Doppler en Coincidencia (CDB)

La componente del momentum del electrón que se aniquila con el positrón en reposo (en la dirección del detector) p_L , está directamente relacionada con el corrimiento en energía por efecto Doppler (definido como $\Delta E = |E_\gamma - 511 \text{ keV}|$) mediante la ecuación $p_L = 2\Delta E/c$. En consecuencia, la aniquilación de positrones con electrones de alto momentum, es decir con electrones de las últimas capas del carozo iónico, se refleja en las “colas” del pico de aniquilación de 511keV. En un sólido, los electrones pertenecientes al carozo iónico mantienen las características atómicas [13] por lo tanto, la señal correspondiente a la aniquilación de positrones con electrones del carozo iónico puede ser utilizada para obtener información sobre las especies químicas que rodean el sitio de aniquilación [11,14]. La probabilidad de aniquilación de positrones con estos electrones es muy baja ya que los positrones son repelidos por el carozo iónico y, por lo tanto, su señal es comparable a la del fondo (background). Para obtener esta información, se utiliza una técnica de coincidencia con dos detectores de Ge-hiperpuro que permite reducir en varios órdenes de magnitud la señal de fondo y, para incrementar la probabilidad de aniquilación de positrones con los mencionados electrones, se necesita acumular espectros con más de 2×10^7 cuentas bajo el pico. Para resaltar la señal característica proveniente del entorno químico del sitio de aniquilación (fingerprint), los datos suelen ser representados con respecto a un material de referencia. Las medidas de CDB fueron realizadas con el haz de positrones de la Universidad de Trento, el sistema posee una resolución en coincidencia de 1.1keV en la línea de 511keV.

c) Espectroscopía Temporal de Aniquilación de Positrones (PALS)

Tal como se mencionó en la Introducción, las medidas de tiempo de vida permiten la caracterización (tipo y concentración) de los distintos tipos de defectos presentes en la muestra estudiada. Un espectro de tiempo de vida está compuesto por una suma de componentes, cada una de ellas caracterizadas por una constante de decaimiento:

$$F(t) = \sum_i \frac{N_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \tag{4}$$

donde τ_i e I_i son el tiempo de vida característico del positrón en el estado i y su intensidad asociada, respectivamente. En la Fig. 1(b) se muestra un espectro típico de tiempo de vida.

El tiempo de vida del positrón es inversamente proporcional a la densidad local electrónica [1]. Como consecuencia, el tiempo de vida aumenta cuando un positrón es atrapado en un defecto tipo-vacancia, siendo su valor mayor a medida que aumenta el tamaño del defecto. Cuando el volumen del defecto alcanza tamaños típicos del orden del nanómetro, se puede formar Ps [1].

Las medidas de tiempo de vida que se presentan en este trabajo fueron efectuadas en el

espectrómetro PLEPS (Pulsed Low Energy Positron Beam) [15] situado en la facility europea NEPOMUC (Neutron induced POSitron source MUniCh) [16]. Las medidas fueron llevadas a cabo variando la energía de implantación de los positrones entre 0.5-18keV. La resolución temporal del sistema es de 280ps. El área típica de los espectros medidos para cada energía fue de 3 a 5 millones de cuentas, suficientes para garantizar resultados confiables. Los espectros de tiempo de vida fueron analizados con el programa POSFIT [17]

d) Formación de Positronio (3γ -PAS)

La formación de o-Ps se evaluó mediante la relación entre el área del valle, zona en la que contribuyen los eventos de aniquilación del o-Ps en el modo 3γ , y el área bajo el pico donde contribuyen los eventos de aniquilación del o-Ps en el modo 2γ . Un esquema de las zonas se muestra en la Fig. 1(c).

La fracción de o-Ps formada (F%) se obtuvo usando como referencia para la calibración las medidas sobre un cristal de Ge puro a 1000K; para más detalles ver Refs. [18,19].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 MUESTRAS DE VIDRIO IMPLANTADAS

En la Fig. 2 se muestra la evolución del parámetro S en función de la energía de implantación de los positrones (curva $S(E)$) para una muestra de vidrio amorfo virgen. Los valores de S medidos fueron normalizados con respecto al valor correspondiente a un monocristal de Si tipo-p (100), $SSi = 0.537$. Como puede apreciarse en la figura, la curva $S(E)$ presenta un comportamiento típico de un material homogéneo.

Por su parte, en la Fig. 3 se muestra la curva $S(E)$ obtenida midiendo una muestra de vidrio amorfo implantada con iones de Au. Como puede verse, la implantación iónica produce un cambio significativo en la estructura del vidrio. Específicamente, la curva $S(E)$ muestra un pronunciado mínimo para una energía de implantación de los positrones de unos 3keV (equivalente a una profundidad media del orden de los 100 nm); mientras que, para energías mayores S aumenta hasta alcanzar el valor de bulk. En dicha evolución, es posible distinguir tres regiones, la primera para energías menores a 6keV, que se correspondería con la aniquilación de positrones en la zona dañada por el proceso de implantación; la zona correspondiente a energías de implantación superiores a 12keV (equivalente a una profundidad media de implantación de más de $1\mu\text{m}$) podría atribuirse a la aniquilación en vidrio sin modificar. Finalmente, la se podría identificar una zona intermedia (en el rango de ~ 4 a 12keV) en la cual los positrones “sondean” tanto la zona dañada como el bulk sin modificar.

Analizando los resultados experimentales para la muestra con la ecuación de difusión de positrones en materiales homogéneos se pudo concluir que en la muestra implantada existirían dos distribuciones de defectos, una superficial y la otra, más profunda. En el inserto de la Fig. 3 se muestran las fracciones de positrones aniquilados en los estados de: bulk, superficie y defectos presentes, $f_b(E)$, $f_s(E)$, $f_{d1}(E)$ y $f_{d2}(E)$ respectivamente. La primera distribución de defectos está confinada en una región que va desde la superficie y llega hasta los 40nm de profundidad (indicado como I en la Fig. 3) mientras que la segunda distribución presenta un máximo para 105nm de profundidad con una semi-ancho (FWHM) de 100nm (suponiendo que la distribución de defectos es una gaussiana). El segmento rotulado como II en la Fig. 3 representa aproximadamente el 67% de la segunda distribución.

Por otra parte, para caracterizar la naturaleza de los defectos es necesario utilizar la información obtenida por PALS. Todos los espectros PALS medidos pudieron ser satisfactoriamente analizados usando tres componentes temporales. En las Figs. 4 se muestran, respectivamente, las evoluciones de los tiempos de vida de cada componente y de sus intensidades asociadas en función de la energía de implantación de los positrones.

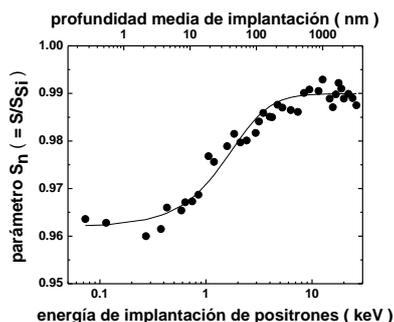


Figura 2: Curva S(E) normalizada respecto al valor SSI correspondiente a una muestra de vidrio amorfo virgen. En la escala superior se indica la profundidad media de implantación de los positrones. La línea corresponde al ajuste de los datos experimentales utilizando la ecuación de difusión de positrones en medios homogéneos.

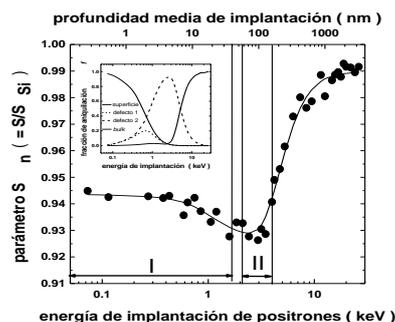


Figura 3: Curva S(E) normalizada respecto al valor SSI correspondiente a la muestra de vidrio amorfo implantada con iones de Au. La línea corresponde al ajuste de los datos experimentales utilizando la ecuación de difusión de positrones en medios homogéneos. En el inserto se muestra las evoluciones de las fracciones de positrones aniquilados en los diferentes estados: superficie, bulk y los dos tipos de defectos.

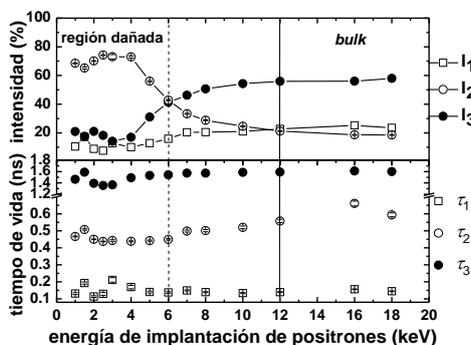


Figura 4: Evolución con la energía de implantación de los positrones de las tres componentes de tiempo de vida de positrones (panel inferior) y sus respectivas intensidades (panel superior) obtenidas del análisis de los espectros PALS en la muestra implantada. La línea a trazos indica la región dañada por la implantación iónica mientras que la línea continua indica la zona no afectada por la implantación (bulk).

Si se analiza el comportamiento de las componentes temporales en la zona de la muestra sin modificar, es decir para energías de implantación superiores a los 12keV resulta que: i) como es usual según el tiempo de vida de la componente más larga ($\tau_3 \approx 1600\text{ps}$, $I_3 \approx 57\%$), el mismo puede atribuirse a la aniquilación de o-Ps por pick-off en los nanohuecos intrínsecos del vidrio amorfo. El tiempo de vida del o-Ps (reducido por el proceso de pick-off) se puede relacionar directamente con el tamaño característico del nanohuevo en el cual el o-Ps se aniquila. Para ello se utiliza el modelo semiempírico de Tao-Eldrup [20,21]. En la muestra de vidrio estudiada en este trabajo, el valor de $\tau_3 \approx 1600\text{ps}$ conduce a un diámetro medio de los nanohuecos de 0.5nm; ii) siguiendo ideas reportadas en la literatura, la segunda componente temporal ($\tau_2 \approx 600\text{ps}$, $I_2 \approx 19\%$) se debe a la aniquilación de positrones atrapados en huecos en los que, por el tamaño de los mismos, libres; no se forma Ps [22]; y iii) la aniquilación de positrones libres conjuntamente con la aniquilación del p-Ps contribuyen a la componente de tiempo de vida más corta ($\tau_1 \approx 150\text{ps}$, $I_1 \approx 24\%$). Es importante mencionar que se pudo estimar que en la zona sin modificar de la muestra de vidrio, aproximadamente el 76% de los positrones implantados forman Ps. Por otra parte, en la región dañada por la implantación, se observa una fuerte disminución en la formación de Ps (o-Ps y p-Ps) reflejada en la abrupta caída de I_3 (desde 57% hasta 20%) y de I_1 (desde un 24% hasta un 10%). La reducción en la formación de Ps puede ser atribuida a varios factores concomitantes tales como la compactación del material, que reduce el volumen libre disponible para la formación de Ps, el enriquecimiento del volumen libre por átomos de oxígeno desplazado y a los electrones libres en los dangling bonds. Contrariamente, la intensidad correspondiente a la segunda componente temporal crece desde un 19% hasta un 73%. Este importante incremento puede ser atribuido al enriquecimiento de los sitios de aniquilación de positrones con átomos de oxígeno y a la aniquilación de positrones en defectos

relacionados con el oxígeno con carga negativa O²⁻ átomo lo evidencia la disminución del correspondiente tiempo de vida de los positrones (τ_2) desde 600 a 450 ps (ver Fig. 3) [22].

En síntesis, las medidas de tiempo de vida muestran que en los primeros 300nm de la muestra implantada, una gran fracción de los nanohuecos son compactados y su superficie se enriquece con átomos de oxígeno desplazados por los iones de Au. Por su parte, tampoco se puede descartar que por el proceso de implantación se forme una gran concentración de átomos de oxígeno con carga negativa. El tiempo de vida correspondiente al pick-off del o-Ps que disminuye a aproximadamente 1400ps muestra una reducción del tamaño medio de los nanohuecos remanentes hasta alcanzar un diámetro medio, $d \approx 0.45\text{nm}$.

Con objeto de identificar el entorno químico de los nanohuecos en los que se aniquilan los positrones se hicieron medidas CDB. Para la identificación de dichos entornos fue necesario medir los espectros CDB de la muestra de vidrio implantado con iones de Au, en una muestra de Au puro y en una de vidrio amorfo virgen (el cual se usó como material de referencia). En lo que respecta a la muestra implantada, la energía de implantación de los positrones fue de 3keV, equivalente a una profundidad media de 100nm, ya que se estimó que a tal profundidad se encontraría la región más dañada de la muestra como consecuencia de la implantación iónica (ver Fig. 3).

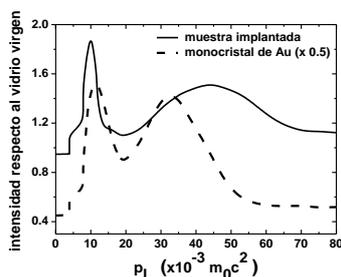


Figura 5: Curvas CDB correspondientes al vidrio implantado y al Au puro referidos al espectro del vidrio amorfo virgen. El espectro CDB se obtuvo a una energía de implantación de 3 keV.

En la Fig. 5 se muestran las curvas CDB correspondientes al vidrio implantado y al Au puro referidas al espectro del vidrio sin implantar. Como puede verse, la curva correspondiente al Au muestra dos picos bien definidos, el primero de ellos centrado en $pL = 11.5 (x10^{-3} m_0c^2)$ mientras que el segundo pico se ubica alrededor de un valor de $pL = 33 (x10^{-3} m_0c^2)$. Por su parte, la curva CDB correspondiente al vidrio implantado con Au también muestra dos picos bien definidos; los cuales, al compararlos con los anteriormente descritos, se encuentra que el primer pico está ligeramente corrido hacia momentos más altos, mientras que el segundo, es más ancho y su máximo se ubica alrededor de $pL = 44 (x10^{-3} m_0c^2)$.

De la comparación de las dos curvas mostradas en la Fig. 5, podría inferirse que en los nanohuecos en los cuales se aniquilan los positrones, se encuentran decorados con átomos de Au ya que ambas curvas presentan características cualitativamente similares. Sin embargo, teniendo en cuenta que en la literatura se ha reportado que las curvas CDB correspondientes al SiO₂ (tanto cuarzo como distintos tipos de vidrios) presentan un pico ancho y centrado en aproximadamente 30-35 ($x10^{-3} m_0c^2$) y que dicho pico fue atribuido a la aniquilación de positrones con electrones pertenecientes al core de oxígeno de la molécula SiO₂ [23] es que el corrimiento de los picos podría explicarse considerando que los nanohuecos están decorados con átomos de Au y de oxígeno. Una discusión más refinada requiere del auxilio de cálculos teóricos del proceso de aniquilación electrón-positrón [24], tema en el cual nos encontramos trabajando en este momento.

3.2 Muestras de oro nanoestructurado con alta superficie específica

En la Fig. 6 se muestran los perfiles de defectos obtenidos usando la técnica DBS en muestras de oro con tres rugosidades distintas. Específicamente, se midieron muestras con $R=1$, corresponde a la película de Au as-received (muestras de referencia), $R=8$ (nivel de rugosidad bajo) y $R=16$ (nivel de rugosidad alto). En dicha figura, la evolución del parámetro S con la energía de implantación de los positrones se ajustó utilizando un procedimiento basado en la solución de la ecuación de difusión de los positrones en medios no-homogéneos (programa VEPFIT [25]). En la Tabla 1, se presentan los parámetros de ajuste más representativos obtenidos del análisis de las curvas DBS. El programa de ajustes utilizado permite identificar, partiendo de la superficie de la muestra estudiada, el número de “capas” (comúnmente denominados estratos) formadas hasta llegar al sustrato que, en el presente caso fue oro policristalino. Específicamente, la información que se obtiene consta del valor del parámetro S

característico de cada estrato, el espesor de cada uno de los estratos y la longitud de difusión del positrón (L_+) que indica el camino que recorre el positrón antes de aniquilarse.

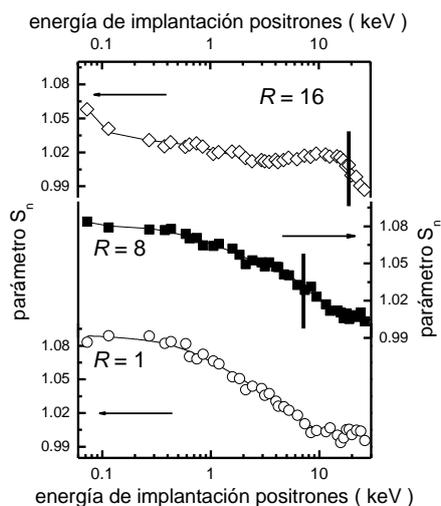


Figura 6: Curvas $S_n(E)$ para las muestras de películas de oro nanoestructurado con diferente rugosidad R . La línea continua representa el ajuste obtenido con el programa VEPFIT. La interfase entre los estratos modificados y el sustrato se indica por la línea vertical.

En el caso de la muestra de referencia, la evolución del parámetro $S_n(E)$ ($S_n = S / SAu$) muestra una disminución monótona desde un valor de superficie igual a 1.081 hasta alcanzar un valor final igual a 1 que representa la aniquilación de positrones en el sustrato. Por otra parte, del análisis de las muestras sometidas al tratamiento de “rugosado” se pudo concluir que en dichas muestras existen tres estratos diferentes; los dos primeros corresponderían al oro modificado por el tratamiento electroquímico mientras que el tercero es el sustrato de Au sin modificar.

Tabla 1: Valores de S_n , longitud de difusión del positrón (L_+) y espesor de los estratos de las muestras para diferentes rugosados. Los resultados fueron obtenidos utilizando el programa VEPFIT.

R	estrato I			estrato II		
	espesor (nm)	S_n	L_+ (nm)	espesor (nm)	S_n	L_+ (nm)
8	4	1.071	1.4	83	1.047	16
16	36	1.045	12	690	1.070	161

De la información reportada en la Tabla I resulta que para las muestras “rugosadas” los valores de S_n son sistemáticamente mayores a 1, lo cual indica que los dos estratos modificados por el tratamiento electroquímico contienen defectos. Además, se desprende que en la muestra con rugosidad $R=8$ el estrato más superficial (identificado como I en la tabla) tendría una mayor concentración de defectos que el más profundo (estrato II). En cuanto a los valores de L_+ se puede observar que los mismos son muy pequeños, lo que indica una elevada concentración de defectos. En la muestra con mayor rugosidad, se observa un comportamiento diferente ya que en el estrato II el valor de S_n es mayor que el del estrato I. Este resultado es opuesto al obtenido para la muestra menos rugosa. En lo que respecta a los valores de L_+ , mientras que para el estrato I se encuentran, también, valores pequeños de la longitud de difusión; para el estrato II se encuentra que la longitud de difusión creció notablemente en comparación con el obtenido para la muestra de rugosidad inferior. Los valores de los parámetros característicos de los estratos I y II, sólo pueden interpretarse en términos de la formación de Ps (véase más adelante) y con la presencia de una mayor concentración de defectos y/o de defectos con mayor tamaño que los presentes en el estrato I.

Otro parámetro para ser analizado de los resultados obtenidos usando el VEPFIT es el espesor de los diferentes estratos formados durante el proceso de “rugosado”. En todos los casos, se desprende que el espesor de ambos estratos crece al aumentar el valor de la rugosidad. Para el caso del estrato I, se encontró que el espesor es de algunos nanómetros y cuyo valor se incrementa desde 4 nm para la muestra

con $R=8$ hasta 36 nm para la muestra con $R=16$. Por su parte, el espesor del estrato II varía significativamente ya que el mismo es de 83nm para la muestra con menor rugosidad y de 690nm para la muestra más rugosa.

En la Fig. 7 se muestra la evolución del parámetro F% en función de la energía de implantación de los positrones. El parámetro F% refleja el modo de decaimiento en 3γ del o-Ps [19]. En el caso del Au puro sin modificar, la única manera que se pueda formar Ps es que los positrones implantados vuelvan a la superficie mediante retrodifusión (back-diffusion); en dicho caso, la muestra emite Ps al vacío con una energía de aproximadamente 2keV [26]. Como puede verse en la Fig. 7, para la muestra sin tratar el parámetro F% crece (considerando valores decrecientes de la energía) desde cero para energías cercanas a 1keV (aproximadamente 4nm), hasta llegar a un valor de 6% en la superficie. A los fines del estudio de los defectos generados por el tratamiento de rugosado, el o-Ps formado mediante este proceso no brinda información específica ya que el mismo escapa de la muestra [19].

En el caso de la muestra con menor rugosidad, la evolución de F% es similar a la anterior, mostrando un comportamiento creciente de la evolución de F% con la disminución de la energía de implantación. Sin embargo, el parámetro F% deja de ser cero para una energía de aproximadamente 3keV, lo que indica que positrones que alcanzan una profundidad media de 20nm forman o-Ps. La formación de o-Ps en profundidades superiores a las que conducirían al proceso de retrodifusión (4nm) está relacionado con la presencia de defectos que permiten la formación de Ps, muy probablemente estos defectos puedan tratarse de nanohuecos presentes en la estructura columnar del Au nanoestructurado. A mayor profundidad, los defectos existentes son más pequeños y no permiten la formación del Ps.

Para la muestra con mayor rugosidad, el parámetro F% también muestra una evolución similar a la de la muestra antes mencionada; sin embargo, este parámetro deja de ser despreciable cuando la energía de implantación es $\sim 8\text{keV}$ y el F% crece hasta alcanzar un valor cercano al 9% en la superficie de la muestra. Siguiendo el mismo razonamiento que el utilizado en la muestra anterior, la evolución de F% indicaría que, en la muestra con mayor rugosidad, los defectos que permiten la formación de o-Ps (esto es nanohuecos) se extienden hasta llegar a $\sim 120\text{nm}$ de profundidad.

En este momento nos encontramos realizando medidas PALS en estas muestras con el objeto de identificar los distintos tipos de defectos presentes en las muestras y para, además, estimar su tamaño típico.

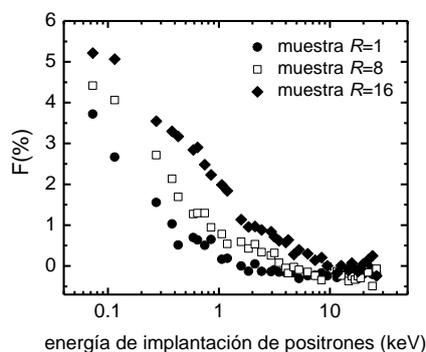


Figura 7: Parámetro de formación de Ps (F%) en función de la energía de implantación para las muestras estudiadas en este trabajo.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo, se presentaron dos ejemplos que ponen de manifiesto la potencialidad de las distintas variantes de PAS para el estudio de defectos sub-superficiales en distintos materiales.

Específicamente, en muestras de vidrios amorfos implantados con iones de oro se pudo describir el tipo, distribución y dimensiones de los defectos producidos por el proceso de implantación iónica. Además, fue posible inferir cuáles especies químicas decoran los nanohuecos en los que cuales se aniquilan los positrones.

Por otra parte, en muestras de oro modificado con objeto de incrementar su superficie específica se puso mostrar que los positrones son sensibles al proceso electro químico de “rugosado” y, además, permitieron caracterizar el espesor del estrato afectado por el “rugosado”.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (PIP N°114-200801-00444) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. (PICT-2006-01650).

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] DUPASQUIER, A., MILLS Jr., A.P. *Positron Spectroscopy of Solids*, Amsterdam, North-Holland, Società Italiana di Fisica, 1995.
- [2] ASOKA-KUMAR, P., LYNN, K.G., WELCH, D.O., “Characterization of defects in Si and SiO₂-Si using positrons”, *J. Appl. Phys.*, v. 76, n.9, pp. 4935-4982, 1994
- [3] CASSIDY, D. B., HISAKADO, T. H., TOM, H. W. K., et al., “Positronium formation via excitonlike states on Si and Ge surfaces”, *Physical Review B*, v. 84, pp. 195312:1-12, 2011
- [4] KRAUSE-REHBERG R., LEIPNER H. S., “Positron Annihilation in Semiconductors”, In: *Defect Studies*, Springer Series in Solid State Science, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1999.
- [5] PETKOV, M.P., WANG, C.L., WEBER, M.H., et al., “Positron Annihilation Techniques Suited for Porosity Characterization of Thin Films”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n.12, pp. 2725-2734, 2003.
- [6] BIRSACK, J.P., HAGGMARK, L., “A Monte Carlo Computer Program for the Transport of Energetic Ions in Amorphous Targets”, *Nuclear Instruments and Methods*, v. 174, n.1-2, pp. 257-269, 1980.
- [7] VERICAT, C., BENITEZ, G.A., VELA, M.E., et al, A., “Restricted Surface Mobility of Thiolate-Covered Metal Surfaces: A Simple Strategy to Produce High-Area Functionalized Surfaces”, *Langmuir*, v 23, n.3, pp. 1152-1159, 2007.
- [8] SALVAREZZA, R.C., ARVIA, A.J., “A Modern Approach to Surface Roughness Applied to Electrochemical Systems” In: Bockris, J.O'M., Conway, B.E., White, R.E. (eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, v 28, chapter 5, New York, Plenum Press, 1996.
- [9] GHOSH V. J., “Positron implantation profiles in elemental and multilayer systems”, *Applied Surface Science*, v. 85, pp. 187-195, 1995
- [10] VEHANEN, A., SAARINEN, K., HAUTOJARVI, P., et al., “Profiling multilayer structures with monoenergetic positrons”, *Physical Review B*, v. 35, n.10, pp. 4606-4610, 1987
- [11] MACCHI, C., MARIAZZI, S., KARWASZ, G.P., et al., “Single-crystal silicon coimplanted by helium and hydrogen: Evolution of decorated vacancylike defects with thermal treatments”, *Physical Review B*, v. 74, pp. 174120:1-12, 2006.
- [12] ZECCA, A., BETTONTE, M., PARIDAENS, J., et al., “A new electrostatic positron beam for surface studies”, *Measurement Science and Technology*, v. 9, pp. 409-416, 1998
- [13] ASOKA-KUMAR, P., ALATALO, M., GHOSH, V.J., et al., “Increased Elemental Specificity of Positron Annihilation Spectra”, *Physical Review Letters*, v. 77, n.10, pp. 2097-2100, 1996
- [14] BRUSA R.S., “Decorated vacancy clusters in Si and thin C films grown on Si studied by depth profiling positron annihilation spectroscopies”, *Physica Status Solidi C*, v.10, pp. 3614-3619, 2007.
- [15] SPERR, P., EGGER, W., KÖGEL, G., et al., “Status of the pulsed low energy positron beam system (PLEPS) at the Munich Research Reactor FRM-II”, *Applied Surface Science*, v. 255, n.1, pp. 35-38, 2008
- [16] HUGENSCHMIDT, C., DOLLINGER, G., EGGER, W., et al., “Surface and bulk investigations at the high intensity positron beam facility NEPOMUC”, *Applied Surface Science*, v. 255, n.1, pp. 29-32, 2008.
- [17] MAZZOLDI, P., MATTEI, G., RAVELLI, L., et al., “Direct evidence by positron annihilation spectroscopy of defect distributions deeper than R_p in Ar⁺ implanted silica glass”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, pp. 115418:1-6, 2009.
- [18] ELDRUP, M., VEHANEN, A., SCHULTZ, P.J., “Positronium formation and diffusion in crystalline and amorphous ice using a variable-energy positron beam”, *Physical Review B*, v. 32, n.11, pp. 7048-7064, 1985.

- [19] BRUSA, R.S., MACCHI, C., MARIAZZI, S., et al., “Porosity of low-k materials studied by slow positron beam”, *Acta Physica Polonica*, v. 107, n.4, pp. 702-711, 2005.
- [20] ELDRUP M., “On Positron Studies of Molecular Crystals” In: *Positron Annihilation: Proceedings of the Sixth International Conference on Positron Annihilation*, pp. 753-772, Arlington, April 1982.
- [21] TAO S.J., “Positronium annihilation in molecular substances”, *Journal of Chemical Physics*, v. 56, pp. 5499-5510, 1972.
- [22] HASEGAWA, M., SANAYASU, M., TABATA, M., et al., “Positron and positronium studies of irradiation-induced defects and microvoids in vitreous metamict silica”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 166-167, pp. 431-439, 2000
- [23] HUGENSCHMIDT, C., PIKART, P., SCHRECKENBACH, K., “Coincident Doppler-broadening spectroscopy of Si, amorphous SiO₂, and alpha-quartz using mono-energetic positrons”, *Physica Status Solidi C*, v. 6, n.11, pp. 2459-2461, 2009.
- [24] ALATALO, M., BARBIELLINI, B., HAKALA, M., et al., “Theoretical and experimental study of positron annihilation with core electrons in solids”, *Physical Review B*, v. 54, n.4, pp. 2397-2409, 1996.
- [25] VAN VEEN, H., SCHUT, H., DE VRIES, J., et al., “Analysis of positron profiling data by means of “VEPFIT”, *AIP Conf. Proc.* v. 218, 171-179, 1990.
- [26] HOWELL, R.H., ROSENBERG, I.J., MEYER, P., et al., “Positronium time-of-flight spectroscopy of dissimilar metals”, *Physical Review B*, v. 35, n.10, pp. 5303-5306, 1987.