

UNIVERSITAT DE BARCELONA
DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ELECTRÒNICA
Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona

**ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS:
APORTACIONES A LA TÉCNICA
Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS FINAS DE a-C:H Y DE a-Si:H**

Francisco López Fernández

Memoria presentada para optar al
grado de Doctor en Ciencias Físicas
Barcelona, Junio de 1993.



UNIVERSITAT DE BARCELONA
DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ELECTRÒNICA
Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona

**ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS:
APORTACIONES A LA TÉCNICA
Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS FINAS DE a-C:H Y DE a-Si:H**

Francisco López Fernández

Memoria presentada para optar al
grado de Doctor en Ciencias Físicas
Barcelona, Junio de 1993.

Programa de doctorado: Tecnología y Caracterización de Materiales (bienio 1986-1988)
Tutor: Dr. Josep Lluís Morenza Gil
Directora de tesis: Dra. María Victoria García-Cuenca Varona

A Juani

A mis padres y hermanos

El trabajo presentado en esta memoria se inició en septiembre de 1988, y ha sido realizado en el Laboratorio de Física de Capas Finas del Departamento de Física Aplicada y Electrónica de la Universidad de Barcelona, bajo la dirección de la Dra. María Victoria García-Cuenca Varona.

Agradecimientos

Este es el momento del trabajo en que uno comprende que las palabras, aunque útiles en el lenguaje científico, resultan toscas y pobres para expresar el agradecimiento a las personas, cuya naturaleza sólo puede escribirse en el lenguaje del corazón. Por desgracia este alfabeto no está incluido en las máquinas de escribir ni siquiera en las impresoras más modernas, pero el empeño en dejar constancia material de esta deuda me lleva a intentar expresar en unas palabras escritas mi agradecimiento a todas esas personas que me han ayudado de alguna forma y estimulado en la realización del presente trabajo.

Entre estas personas se encuentran numerosos compañeros, amigos y maestros, que he tenido ocasión de conocer a lo largo de estos años de trabajo en el Laboratorio. Con todos ellos, sin excepción, he experimentado el compañerismo y el buen trato. También he de mencionar a mis familiares y amigos que siempre se han interesado por la marcha del trabajo brindándome su apoyo moral y su estímulo.

En particular doy las gracias,

A la Dra. María-Victoria García-Cuenca directora de esta tesis, por sus consejos e iniciativa en el desarrollo de los experimentos, y por su interés y ayuda constantes en la realización del trabajo dedicándole un esfuerzo más allá de sus obligaciones como directora.

Al Dr. Josep Lluís Morenza, Director del Laboratorio de Física de Capas Finas, Director del Departamento y tutor, a quien debo entre otras cosas, sus enseñanzas como profesor, el haberme acogido en el Departamento, y su ayuda y apoyo constantes tanto en la realización de la tesis como en el terreno profesional.

Al Dr. Josep María Codina, Director del Departamento durante la mayor parte de la duración de la tesis, por sus enseñanzas, su estímulo en el trabajo y su exquisito tratamiento y amabilidad.

Al Dr. Joan Esteve, de quien he recibido valiosos conocimientos especialmente los de tipo técnico, resaltando su disponibilidad a ofrecer su experiencia para ayudar a todos los compañeros que le han pedido su consejo.

A los Drs. José Luis Andújar y Adolfo Canillas por su aportación de muestras de a-Si:H así como por su trato como compañeros.

A la Dra. Carmen Serra por su aportación de muestras de a-C:H y por su amistad durante su estancia en el Laboratorio.

Al Dr. Georges Sardin, por su agradable compañerismo, y cuya intuición de los fenómenos físicos me ha orientado en la comprensión e interpretación de muchos experimentos.

Al Dr. Enric Bertran, que sabe coordinar armónicamente las condiciones de maestro y compañero con las que siempre he contado.

A los Drs. César Ferrater, Arturo Lousa, Jordi Andreu, Juan Carlos Delgado y Manolo Varela, por las innumerables veces que me han ayudado, y por saber crear un ambiente de afable amistad en el Laboratorio.

A los Drs. Xavier Queralt, Joan Bertomeu, Carles Roch, Jorge Kasaneva, Fernando Maass y las Dras. Mari Carmen Polo, Esther Pascual y Julia Serra, por su estupendo compañerismo y amistad que han alegrado tantas horas de trabajo.

A José Miguel Asensi y Joaquim Puigdollers, por su amistad, sus sugerencias y ayuda en algunos trabajos, y por las interesantes conversaciones filosóficas de comedor.

A Joan Antó, Florencio Sánchez, Joan Cifre, Jacint Palau, Francisco Arrando, Josep Campmany, Josep Costa, Xavier Compte, Ruth Aguiar, Jens Martens, Pere Serra y Georges Blanchot, por sus constantes muestras de compañerismo, haciendo más agradable la estancia en el laboratorio.

A Rosa María Perez, José María Herrero, Francisco Romero y Andrés Romero, siempre dispuestos a colaborar en los trabajos del Laboratorio.

A los miembros del Servicio de Electrónica y de la Unidad Técnico-Mecánica de la UB, que siempre han estado disponibles para resolver los problemas técnicos que se han presentado.

Y finalmente, a todos los miembros del Departamento en general, que sin excepción me han brindado siempre una agradable amistad. A todos muchas gracias.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1 ESPECTROMETRIA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS (SIMS)	5
1.1 Introducción	6
1.2 Fundamento de la técnica	8
1.2.1 Proceso de erosión atómica	8
1.2.2 Especies secundarias	11
1.2.3 Distribución de energía de los iones secundarios	13
1.2.4 Relación entre la intensidad secundaria y la concentración	13
1.2.5 Sensibilidad	15
1.2.5.1 Límite de detección	16
1.3 Modos de análisis	18
1.3.1 SIMS estático y SIMS dinámico	18
1.3.2 Análisis volúmico	19
1.3.3 Perfil en profundidad	19
1.3.3.1 Resolución en profundidad	22
1.3.4 Espectro de masas	23
1.3.5 Imagen iónica	23
1.4 Instrumentación, microsonda iónica Atomika A-DIDA 3000-30	26
1.4.1 Condiciones y sistema de vacío	26
1.4.2 Cañón de iones	28
1.4.3 Espectrómetro de masas	31
1.4.4 Sistema informático	33
1.4.5 Especificaciones técnicas	35
Referencias	37

2	APORTACIONES A LA TÉCNICA	43
2.1	Método para el ajuste automático de voltaje en perfiles de SIMS	44
2.1.1	Introducción	44
2.1.2	Descripción del método	50
2.1.3	Aplicaciones del método	57
2.1.3.1	<i>Experimental</i>	58
2.1.3.2	<i>Resultados y discusión</i>	58
2.2	Método para la determinación del ritmo de erosión en análisis en profundidad por erosión atómica	67
2.2.1	Introducción	67
2.2.2	Descripción del método	69
2.2.3	Aplicación del método en el ataque inclinado	80
2.2.4	Corrección de los perfiles de ataque	82
2.2.4.1	<i>Cambio a escala de profundidad</i>	82
2.2.4.2	<i>Corrección de la señal</i>	83
2.2.5	Aplicaciones del método	84
2.2.5.1	<i>Experimental</i>	84
2.2.5.2	<i>Resultados</i>	85
2.3	Resumen	90
	Referencias	91
3	CARACTERIZACIÓN DE CAPAS FINAS DE a-C:H MEDIANTE SIMS	95
3.1	Introducción	96
3.2	Detalles experimentales	102
3.3	Análisis realizados en las capas de a-C:H	104
3.4	Comparación de los resultados obtenidos en diferentes series de muestras	109
3.4.1	Relación C2/C3	109
3.4.2	Homogeneidad de las capas	116
3.4.3	Transición Si-C	118
3.4.4	Ritmo de erosión	123
3.5	Resumen	127
	Referencias	130

4	CARACTERIZACIÓN DE CAPAS FINAS DE a-Si:H MEDIANTE SIMS	133
4.1	Introducción	134
4.2	Detalles experimentales	137
4.3	Estudio del fondo y condiciones de análisis para el hidrógeno en el a-Si:H	139
4.3.1	Resultados experimentales y discusión	141
4.3.1.1	<i>Dependencia de las fuentes de BG con los parámetros de ataque</i>	142
4.3.1.2	<i>Detección de positivos</i>	143
4.3.1.3	<i>Detección de negativos</i>	152
4.4	Escala de concentración	160
4.5	Contenido y distribución de H en las capas de a-Si:H	163
4.5.1	Resultados y discusión	163
4.5.1.1	<i>Contenido de H</i>	163
4.5.1.2	<i>Distribución de H</i>	172
4.5.1.3	<i>Migración de H hacia la intercara</i>	173
4.6	Estudio de la difusión del hidrógeno en capas no dopadas.	179
4.6.1	Ecuaciones de la difusión	180
4.6.2	Resultados y discusión	182
4.6.2.1	<i>Coefficientes de difusión y efusión en función del tiempo y la temperatura</i>	182
4.6.2.2	<i>Espectro de efusión térmica del H</i>	189
4.7	Resumen	193
	Referencias	196
	CONCLUSIONES	201
	ANEXO: Programa de control GRAFI-SIMS	205

INTRODUCCIÓN

En el Laboratorio de Física de Capas Finas del Departamento de Física Aplicada y Electrónica, donde se desarrolla el presente trabajo, se fabrican capas con diferentes aplicaciones como la conversión fotovoltaica, superconductividad, recubrimientos duros, etc. Para mejorar los métodos de fabricación y las propiedades de las capas, y si es posible reducir el coste de fabricación, es necesario disponer de un conjunto de técnicas de caracterización.

Junto a las técnicas para el depósito de las capas, se ha puesto a punto un conjunto de métodos de caracterización para el estudio de sus propiedades y estructura, que se complementan con las técnicas de análisis disponibles en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad. En este sentido se destaca el interés por una técnica de microanálisis que aún no estaba disponible en España, el Espectrómetro de Masas de Iones Secundarios (SIMS). En julio de 1987 se instaló en el Departamento de Física de Capas Finas el SIMS-20 de la compañía alemana Antonie. La utilización de este equipo instrumental, ha dado origen a diferentes trabajos de investigación, entre los que se encuentran el presentado en esta memoria.

INTRODUCCIÓN

Entre las técnicas microanalíticas, el SIMS ha experimentado un gran éxito en las tres o cuatro últimas décadas. Su habilidad para proporcionar datos de composición elemental y estructura, su capacidad para detectar niveles concentraciones de elementos y su distinción de profundidad, etc., ha hecho que el SIMS sea un instrumento muy útil en numerosos campos de la ciencia y la tecnología. Se ha de resaltar también que la evolución más importante que padece la técnica es su forma de carácter cuantitativo, aunque exista muchos métodos y procedimientos, ya sean relativos, absolutos o semi-absolutos, que permiten obtener los resultados de forma sencilla y en muchos casos importante. El hecho de que el SIMS sea una técnica cualitativa de gran precisión y en constante evolución ha permitido que se investigara sobre el propio progreso de la técnica dentro parte del trabajo descrito.

El trabajo que se presenta está desarrollado en cuatro capítulos e incluye tanto las aproximaciones al desarrollo y etapas de la técnica, como los resultados de las

INTRODUCCIÓN

En el Laboratorio de Física de Capas Finas del Departamento de Física Aplicada y Electrónica, donde se enmarca el presente trabajo, se fabrican capas con diferentes aplicaciones como la conversión fotovoltaica, superconductividad, recubrimientos duros, etc., Para mejorar los métodos de fabricación y las propiedades de las capas, y si es posible reducir el coste de fabricación, es deseable disponer de un conjunto de técnicas de caracterización.

Junto a las técnicas para el depósito de las capas, se ha puesto a punto un conjunto de métodos de caracterización para el estudio de sus propiedades y estructura, que se complementa con las técnicas de análisis disponibles en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad. En este ámbito se centraba el interés por una técnica de microanálisis que aún no estaba disponible en España, la Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS). En julio de 1987 se instaló en el Departamento la microsonda iónica A-DIDA 3000-30 de la compañía alemana Atomika. La utilización de este equipo instrumental, ha dado origen a diferentes trabajos de investigación entre los que se encuentra el presentado en esta memoria.

Entre las técnicas microanalíticas, el SIMS ha experimentado un gran éxito en las tres o cuatro últimas décadas. Su habilidad para proporcionar datos de composición elemental y estructura, su capacidad para detectar pequeñas concentraciones de elementos y su distribución en profundidad, etc., ha hecho que el SIMS sea un instrumento muy útil en numerosos campos de la ciencia y la tecnología. Se ha de mencionar también que la limitación más importante que padece la técnica es su falta de carácter cuantitativo, aunque existen muchos métodos y procedimientos, ya sean teóricos, empíricos o semi-empíricos, que permiten interpretar los resultados de forma cuantitativa en muchos casos importantes. El hecho de que el SIMS sea una técnica analítica de gran interés y en constante evolución, ha posibilitado que investigaciones sobre el propio progreso de la técnica formen parte del trabajo desarrollado.

El trabajo que se presenta está estructurado en cuatro capítulos e incluye tanto las aportaciones al desarrollo y mejora de la técnica, como los resultados de las

caracterizaciones de capas finas de dos materiales de notable importancia tecnológica. Las capas finas analizadas se han fabricado en el Laboratorio en el marco de diferentes proyectos de investigación.

El primer capítulo presenta una introducción a la Espectrometría de Masas de Iones Secundarios. Se explican las características básicas de la técnica, su fundamento, los modos de análisis, y la instrumentación básica, concretando al caso de la microsonda iónica A-DIDA 3000-30.

En el segundo capítulo se describen dos aportaciones a la técnica que representan mejoras en su aplicación. La primera de ellas consiste en un método para ajustar dinámicamente el voltaje aplicado a la muestra, manteniendo la estabilidad en la sensibilidad del instrumento a lo largo de un perfil en profundidad. En la otra aportación se describe un método para determinar el ritmo de erosión en los análisis en profundidad por erosión atómica, y que es útil tanto para la calibración de la escala de profundidad como para el análisis estructural.

En el tercer capítulo se presentan los resultados de la caracterización de capas finas de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), material que ha recibido una atención considerable por sus interesantes propiedades tales como la dureza, alto aislamiento eléctrico, elevada conductividad térmica y transparencia al IR. Hasta ahora se han publicado pocos análisis de capas de a-C:H con SIMS y no se ha hecho ningún intento de correlacionar los datos de SIMS con los parámetros tecnológicos de fabricación de las capas. En este trabajo se explota la información aportada por el SIMS en unas condiciones analíticas muy concretas para estudiar la variación de diferentes propiedades estructurales y de composición cuando cambian las condiciones de depósito.

El cuarto capítulo aborda la caracterización de capas finas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) basada fundamentalmente en la detección del hidrógeno contenido en las mismas, alcanzándose un grado de cuantificación del H poco habitual en SIMS. El a-Si:H es un semiconductor con numerosas aplicaciones y ciertas ventajas frente a sus homólogos cristalinos, tales como su bajo coste de fabricación y la capacidad para recubrir grandes superficies. En este trabajo se estudia la distribución del hidrógeno en el interior de las capas y su dependencia de los parámetros tecnológicos de fabricación, así como su

Introducción

difusión bajo la acción de tratamientos térmicos. La detección del hidrógeno presenta una problemática típica en los análisis de SIMS por el alto valor de la señal de fondo para el H. Por este motivo se incluye un estudio, previo a la caracterización de las capas, sobre el fondo y las condiciones de análisis para el H.

Dada la diferente temática de cada uno de los capítulos se ha optado por incorporar la lista de referencias en cada uno de ellos. Por el mismo motivo, se ha incluido en cada capítulo un resumen de los resultados y conclusiones más relevantes.

Finalmente se realiza la habitual exposición de las conclusiones del trabajo.

En el anexo se presenta un resumen del programa informático que se ha realizado para controlar el espectrómetro de masas, el modo de análisis, y ejecutar la adquisición y tratamiento de los datos.

ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS

En este primer capítulo introduciremos brevemente la técnica estudiando su fundamento teórico y su base instrumental, sus características básicas, modos de análisis, y también sus limitaciones. Resaltaremos el modo de análisis de perfil en profundidad ya que éste es el más generalizado en nuestro campo. De hecho el perfil en profundidad es el más generalizado en el campo de las superficies limpias y puede considerarse como el equivalente en SIMS.

En el apartado de Instrumentación se hablará de los instrumentos básicos que forman un SIMS en general y se puntualizará sobre las características y características de la microsonda Axonika A-1000-500 con la que se han realizado los análisis de SIMS realizados en el presente trabajo.

CAPÍTULO 1

ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS

En este primer capítulo introduciremos brevemente la técnica explicando su fundamento teórico y su base instrumental, sus características básicas, modos de análisis, y también sus limitaciones. Resaltaremos el modo de análisis de perfil en profundidad ya que éste es el más generalizado en nuestro trabajo. De hecho el perfil en profundidad es el más generalizado en el campo de las capas finas y puede considerarse como el más típico en SIMS.

En el apartado de instrumentación se hablará de los instrumentos básicos que forman un SIMS en general y en particular sobre los componentes y características de la microsonda Atomika A-DIDA 3000-30, con la que se han realizado las medidas de SIMS incluidas en el presente trabajo.

1.1 Introducción

Las primeras observaciones de emisión de partículas, neutras y cargadas, inducidas por el impacto de iones sobre una placa metálica, fueron realizadas por J.J. Thomson en 1910 [Thomson (1910)]. Sin embargo, no fue hasta 1931 en que Woodcock publicó el primer espectro de masas de iones secundarios negativos obtenido bombardeando NaF y CaF₂ con iones Li⁺. Más tarde, Arnot y Milligan en 1936-1937 [Arnot y Milligan (1936), Arnot (1937)], investigaron el factor de iónización secundario y la distribución de energía de los iones negativos inducidos por iones positivos, por lo que pueden considerarse como los precursores del SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). Los primeros espectrómetros de masas de iones secundarios completos fueron construidos por Honig (1958), Bradley (1959), Beske (1962, 1964), y Werner (1966, 1968). A partir de entonces se ha producido un rápido desarrollo tanto en la instrumentación como en las aplicaciones analíticas. El desarrollo de las altas tecnologías ha permitido alcanzar un nivel instrumental suficiente para que el SIMS pueda empezar a ofrecer su potencialidad como técnica de análisis en múltiples campos de la ciencia, convirtiéndose en una de las técnicas instrumentales de análisis más versátiles que existen hoy en día.

El SIMS es una técnica instrumental de análisis microscópico de composición y estructura de sólidos, tanto en superficie como en profundidad [Blattner y Evans (1980), Feldman y Mayer (1986), Benninghoven et al (1987), Adamm et al. (1989), Briggs et al. (1989), Wilson et al. (1989), Vickerman (1989_{a-e}), Abel et al. (1990)]. Se basa en la detección de partículas atómicas y moleculares cargadas emitidas al ser bombardeado un material mediante partículas energéticas.

Las características más importantes son, en primer lugar, su alta sensibilidad para la detección de la mayoría de los elementos de la tabla periódica incluidos los más ligeros (<1 ppm), su capacidad para distinguir isótopos, seguida de una buena resolución topográfica (<10 μm), su notable resolución en profundidad (<50 Å) y un gran rango dinámico para la detección de la mayoría de elementos (más de 6 órdenes de magnitud). La combinación de este conjunto de características hacen del SIMS un método analítico atractivo, sin embargo, como inconveniente importante hemos de mencionar su carácter de

difícil cuantificación debido a que el SIMS detecta solo la fracción ionizada de las especies que se miden, la cual resulta difícil de evaluar en general.

La técnica es de gran importancia en las ciencias de nuevos materiales en los campos de la electrónica, óptica y mecánica. Dentro de estos campos tienen aplicación las capas finas de diferentes materiales, por ejemplo, los recubrimientos duros para herramientas de corte, superconductores en capa fina, semiconductores amorfos, capas finas de aplicaciones ópticas, etc. Su gran versatilidad la sitúa también como una técnica de análisis importante en otros campos como la metalurgia, cerámica, geología, química orgánica, biología, etc.

Cada una de las aplicaciones del SIMS va precedida de unas ciertas consideraciones respecto a los parámetros experimentales necesarios (vacío, corriente primaria y energía, resolución de masas, sensibilidad, etc). Las diferentes formas de realización práctica de un SIMS con respecto a los diferentes tipos de instrumentos que lo forman crea una gran diversidad de sistemas de SIMS, cada uno de los cuales está optimizado en un sentido determinado que tiene en cuenta la aplicación a la que se destina.

1.2 Fundamento de la técnica

1.2.1 Proceso de erosión atómica

El SIMS usa un haz de *iones primarios* energéticos (0.5-20 KeV) para bombardear la superficie de la muestra, produciendo la emisión de partículas secundarias ionizadas (*iones secundarios*) que son detectadas mediante un espectrómetro de masas. La figura 1.1 ilustra esquemáticamente los elementos básicos que componen un experimento de SIMS. Los iones primarios pueden ser O_2^+ , O^- , Cs^+ , Ar^+ , Xe^+ , Ga^+ y algunos otros. O_2^+ es

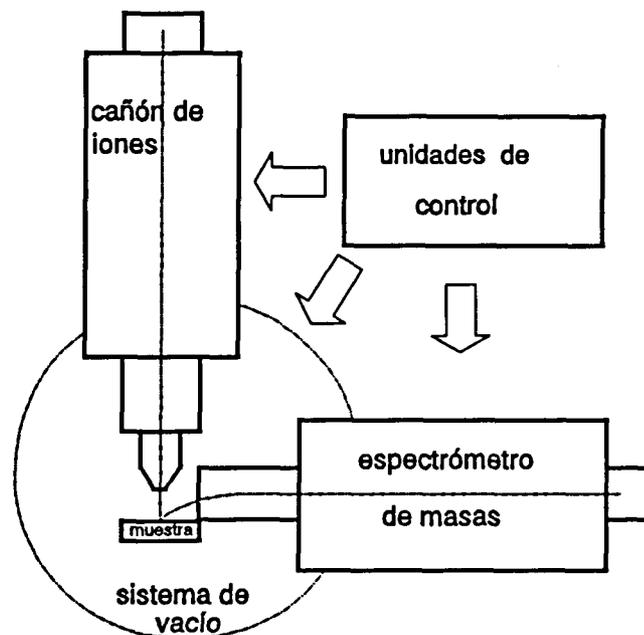


Figura 1.1 Esquemá de los elementos básicos que componen un experimento de SIMS.

típicamente usado para la detección de especies electropositivas, Cs^+ para las especies electronegativas, Ar^+ para el análisis de superficies y Ga^+ para mejorar la resolución lateral [Bayly et al. (1983)]. El haz de iones primario puede incidir sobre la superficie de la muestra con diferentes ángulos de inclinación, típicamente en el rango que va desde 0° a 60° respecto a la normal.

Una técnica muy similar al SIMS es conocida como SIMS de bombardeo de átomos rápidos (Fast Atom Bombardment, FAB) [Benninghoven et al. (1987), Sundqvist (1991)] donde se bombardea con partículas neutras energéticas. El bombardeo con átomos rápidos ha demostrado su eficacia en el estudio de materiales aislantes al disminuir el efecto de acumulación de carga superficial inducida por el bombardeo de iones. Otra técnica que también puede considerarse como una variante del SIMS es la llamada Espectrometría de Masas de Neutros Secundarios (Secondary Neutral Mass Spectrometry, SNMS) [Benninghoven et al. (1987), Vickerman (1989)] que permite la detección de las especies neutras secundarias. El principio es semejante al del SIMS pero incorporando un proceso de ionización una vez que las especies han sido extraídas de la muestra.

El bombardeo o ataque iónico consiste en la implantación de las especies primarias dentro de la muestra, y en la emisión de átomos y moléculas superficiales debido a la energía perdida por las especies primarias dentro del material, este proceso se denomina *erosión atómica* (sputtering) [Benninghoven et al. (1987), Willson et al. (1989), Vickerman (1989_{a,b}), Behrisch y Wittmaack (1991), Wittmaack (1992)]. En la figura 1.2 se muestra esquemáticamente el mecanismo de erosión atómica. Cuando la partícula primaria incide sobre la superficie del sólido con energía E_0 , parte de la energía puede perderse por excitaciones electrónicas pero la mayor parte se transfiere mediante un mecanismo de frenado nuclear en una cascada de colisiones elásticas. La partícula primaria puede desplazar átomos de sus posiciones regulares en la red. El número promedio de átomos desplazados viene dado por $E_0/2E_d$, donde E_d es la energía del desplazamiento. Valores medios típicos de E_0 y E_d son 5 keV y unos 25 eV respectivamente, de lo que resulta un valor medio de 100 átomos que serían desplazados de sus posiciones originales cada vez que impacta un ión. Algunas de las colisiones se dirigen hacia la superficie provocando la expulsión de átomos y moléculas fuera del material. Este último proceso suele ocurrir entre

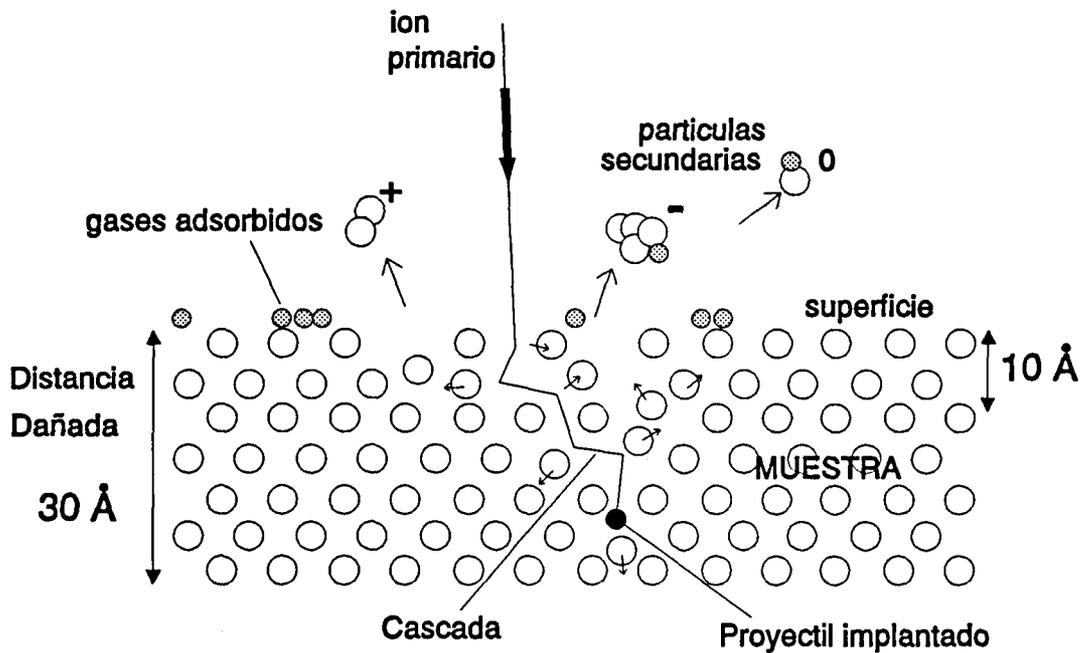


Figura 1.2 Representación esquemática del mecanismo de erosión atómica.

la superficie y 1-2 nm de profundidad. Algunas de las partículas emitidas se ionizan al abandonar la superficie y pueden ser analizadas mediante un espectrómetro de masas. El espesor de la zona afectada por la cascada de colisiones es comparable al recorrido R del ión primario que viene dado por

$$R = \int_0^E \frac{1}{dE/dx} dE \quad (1.1)$$

donde E es la energía del ión primario y dE/dx la energía que pierde por unidad de longitud perpendicular a la superficie. Para Ar^+ de 1 keV sobre cobre, $dE/dx = 100 \text{ eV/Å}$ y $R = 10 \text{ Å}$. Una estimación habitual es $R = 10 \text{ Å} \times n^\circ \text{ de keV}$.

Un parámetro importante relacionado con el proceso de erosión es el *rendimiento de erosión atómica* Y (sputtering yield), definido como el número medio de átomos arrancados por cada ión primario. El rendimiento de erosión atómica Y está relacionado con la energía que transmite un ión incidente a la superficie del blanco, o pérdida de energía por unidad de longitud en dirección normal a la superficie. Y depende del tipo, masa y ángulo de incidencia del ión primario; del tipo, masa y energías de enlace de los átomos del sólido en la superficie; y del estado de cristalinidad del blanco y orientación respecto del haz incidente. Generalmente, el rendimiento de erosión se puede escribir como el producto de dos factores: uno describe la densidad de la energía depositada por las partículas incidentes que se transforma en movimiento nuclear de los átomos del blanco cerca de la superficie, y el otro, un factor de matriz que contiene la densidad atómica y las energías de enlace en la superficie del sólido. Para iones de masa media y energías del keV, Y toma valores entre 0.5 y 20.

El SIMS, es una técnica de análisis destructiva, sin embargo, habría que matizar que en la mayoría de los casos, solo se requiere un pequeño volumen de material para el análisis. Un valor del área del cráter típico en análisis en profundidad es del orden de 1 mm^2 , mientras que un análisis volúmico sin rastreo del haz podría ser de pocas decenas de micrómetros. Un análisis que alcance 1 μm de profundidad con un área de 1 mm^2 , representaría una pérdida de volumen de material de 10^{-6} cm^3 .

1.2.2 Especies secundarias

Como consecuencia de la interacción del haz primario con la muestra se forman muchas especies nuevas. Resulta difícil predecir cuales serán las especies secundarias y cuales sus proporciones iónicas para un determinado material debido a la complejidad de los mecanismos que intervienen [Benninghoven et al. (1987), Yu (1991)]. En un análisis

mediante SIMS, podemos encontrar cualquier átomo individual que esté presente en el material y además cualquier molécula estable que pueda formarse como combinación de dichos átomos, si bien, muchas de ellas pueden tener una probabilidad de formación o de ionización demasiado baja para ser detectadas. Algunas de las moléculas se forman en el material antes de ser emitidas como consecuencia del reordenamiento de los átomos provocado por la energía depositada por el ión primario, mientras que otras pueden formarse fuera del material cerca de la superficie por recombinación de átomos u otras moléculas una vez que han sido emitidas. La recombinación también es posible entre especies provenientes del material y moléculas del gas residual. La detección de moléculas de gran masa tiene gran interés en los análisis de compuestos orgánicos, donde se usan condiciones experimentales que favorecen la emisión de estas partículas con lo que se obtiene información sobre la estructura química del material. Los espectrómetros dedicados a este tipo de análisis son capaces de medir masas atómicas de varios miles de unidades u.m.a.

Las señales que detecta un espectrómetro de masas son intensidades en función de m/q y no solo de la masa, lo que significa que una masa M simplemente ionizada da una señal coincidente con la de una masa $N = 2 \times M$ doblemente ionizada. Otro problema muy habitual en la detección de especies secundarias son las interferencias de masas, consiste en que diferentes agregados moleculares que tienen la misma masa dan una señal coincidente y por tanto en ese punto estamos midiendo la suma de ambas señales. Algunos de los casos se resuelven tomando como representante del elemento en estudio un agregado que lo contiene en lugar del ión monoatómico (por ejemplo, Si_2N en lugar de N que interfiere con $^{28}\text{Si}^{+2}$ en una matriz de Si [Wach y Wittmaack (1979)]). En otros casos, el valor de la masa de ambos iones no es exactamente igual, sino que difiere en una pequeña fracción de u.m.a. Estos casos pueden resolverse empleando un espectrómetro con alta resolución de masa capaz de distinguir ambos valores.

1.2.3 Distribución de energía de los iones secundarios

Los iones secundarios que abandonan la superficie de la muestra lo hacen con diferentes energías siguiendo una cierta distribución que presenta un único máximo [Tompson (1969), Benninghoven et al. (1987), Hofer (1991)]. El máximo suele estar situado a energías relativamente bajas del orden de una decena de eV y depende muy poco de la energía del ión primario. Las distribuciones de energía presentan colas que pueden alcanzar algún centenar de voltios y son más estrechas cuanto más complejo es el agregado molecular.

Las distribuciones de energía en general, dependen del mecanismo de ionización, de la naturaleza del haz primario y su energía, y de la estructura química de la superficie. Las diferencias entre distribuciones de energía de los iones secundarios resulta útil para discriminar o distinguir agregados de igual masa y diferente composición, lo que también puede simplificar los espectros de señales facilitando el análisis.

En materiales cristalinos además de distribución en energía puede existir también una distribución espacial relacionada con la orientación cristalina. El estudio de esta orientación se explota a veces para obtener información del cristal, pero generalmente en los análisis de SIMS, esta información es ignorada. Normalmente, los espectrómetros de masas aplican un potencial eléctrico para extraer los iones de la zona donde se produce la erosión atómica lo que aumenta el número de iones colectados y por tanto aumenta la sensibilidad pero se destruye la información sobre la dirección inicial del ión.

1.2.4 Relación entre la intensidad secundaria y la concentración

Como en toda técnica de análisis de composición, el SIMS busca establecer una relación entre las señales que se miden y la concentración de los elementos correspondientes presentes en el material. La ecuación general podemos expresarla como

$$I_s^M = I_p Y \alpha_M^\pm \beta_M C_m \quad (1.2)$$

Donde I_s^M es la intensidad de corriente producida por los iones secundarios que se detectan de la especie M suponiendo que llevan la carga unidad, Y el rendimiento de erosión atómica, α_M^\pm es la *probabilidad de ionización* de la especie M, β_M es la transmisión del sistema de análisis que puede depender de la especie, y C_M es la concentración atómica relativa de M en la capa superficial.

La probabilidad de ionización positiva de los elementos emitidos desde matrices comunes, exhibe una dependencia regular de tipo exponencial inversa con el potencial de ionización del elemento arrancado, así como una dependencia similar de la probabilidad de ionización negativa con la afinidad electrónica [Wilson et al. (1989)]. Sin embargo se encuentran muchas desviaciones de este comportamiento debido a la influencia del estado electrónico y químico de la matriz y su interacción con el ión emitido lo que hace que el cálculo de la probabilidad de ionización sea un problema más complicado.

La técnica del SIMS requiere, por tanto, cuidadosas calibraciones cuando se quiere obtener resultados cuantitativos. Se observa por ejemplo, como la ionización positiva se ve realizada ante la presencia de oxígeno u otras especies electronegativas sobre la superficie pudiendo hacer variar la probabilidad de ionización en varios ordenes de magnitud. Esto ocurre a menudo en las superficies al presentar éstas una capa de óxido que hace aumentar la sensibilidad en un factor 10^2 - 10^4 al comenzar el análisis. El efecto de realce de la ionización por la presencia de O puede ser aprovechado para aumentar la sensibilidad en la detección de positivos, por ejemplo, haciendo fluir oxígeno sobre la superficie que se está analizando, o mejor aún, bombardeando con el propio oxígeno. La presencia de Cs produce un efecto equivalente sobre la ionización negativa por lo que en el caso de detección de secundarios negativos se suele utilizar iones primarios Cs^+ .

Frente a la gran versatilidad del SIMS, la falta de carácter cuantitativo es la contrapartida negativa que más cabe resaltar. La cuantificación es una cuestión importante en una técnica de análisis, lo que ha llevado a realizar enormes esfuerzos en buscar métodos y modelos para convertir las intensidades de los iones secundarios en concentración de elementos presentes en el material [Vickerman (1989), Williams (1992)].

Hoy por hoy no existe un modelo o método único de aplicación general que permita una buena cuantificación en la mayoría de los análisis de SIMS. Se han desarrollado algunos modelos teóricos que resultan útiles al menos cualitativamente, y muchos procedimientos y métodos alternativos nos permiten realizar medidas cuantitativas en un gran número de casos. Frente a los modelos teóricos, se aplican alternativas empíricas o semiempíricas que suelen dar mejores resultados.

El uso de *patrones* es uno de los métodos empíricos que se utilizan para la obtención de resultados cuantitativos en SIMS [Homma et al. (1985)]. Sin embargo la diversidad de matrices posibles representa una dificultad para encontrar patrones que tengan la misma matriz que la muestra que interesa estudiar. El problema es aún más grave cuando la muestra no es homogénea con la profundidad lo que significa que la matriz cambia durante el análisis. Cuando la concentración de uno de los elementos en el material es conocida, tenemos una referencia interna que puede ser útil para la cuantificación (por ejemplo, un elemento de la matriz, o los mismos iones primarios que son erosionados una vez alcanzado el estado estacionario de erosión). Una forma muy empleada para conseguir un patrón interno es realizando una *Implantación* de un isótopo del elemento que interesa estudiar, usado como un standard en el perfil en profundidad [Smith y Morrison (1985)].

1.2.5 Sensibilidad

El SIMS es la técnica microanalítica más sensible disponible hoy en día. Esto es posible por una parte, a que la cantidad de partículas extraídas al material es grande aún en un volumen pequeño, y por otro lado, a la gran sensibilidad de los detectores modernos capaces de detectar la llegada de iones individuales.

La sensibilidad en un análisis determinado depende del rendimiento de erosión atómica, Y , y de la probabilidad de ionización, α_M^\pm , los cuales determinarán la concentración mínima de un elemento que puede ser detectada por el espectrómetro. La sensibilidad del SIMS también depende de la transmisión del sistema de detección, β_M . Este es un parámetro instrumental que varía solo con el tipo y configuración del analizador de

masas utilizado, aunque puede variar también ligeramente en función de parámetros de ajuste y calibración propios del espectrómetro de masas y que se fijarán antes del análisis. Un valor típico de la transmisión en un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolar es 10^{-3} , mientras que para un sistema de tiempo de vuelo es 10^{-1} .

1.2.5.1 Límite de detección

El límite de detección para un cierto elemento se define como la concentración mínima de este elemento que puede ser analizada. Un límite de detección típico en SIMS es del orden de 1 ppm, si bien, este valor varía considerablemente según el elemento y la matriz en la que se encuentra.

El límite de detección se determina mediante la intensidad de *fondo* (background) que se obtiene para una determinada masa y en unas condiciones de análisis fijadas [Wilson et al. (1989), Kobayashi et al. (1988, 1989), Wittmaack (1991)]. Cuando se publican datos sobre límites de detección se supone que están determinados en unas condiciones óptimas para obtener un valor mínimo. En la tabla 1.1 se indican los límites de detección típicos de algunas especies usadas normalmente. Los límites de detección dados en la tabla son generalmente límites superiores ya que casi siempre es posible bajar estos valores como resultado de un esfuerzo especial o un estudio en ese sentido, y por ello, los valores indicados deben tomarse como orientativos.

Las fuentes de fondo más importante en SIMS (interferencias de masas, efectos de los gases residuales sobre la superficie de la muestra, efectos de memoria, ionización de gas por los iones primarios, etc.), han sido estudiadas por numerosos autores [Magee (1982), Frenzel y Maul (1982), Hofman (1982), Cleg (1986), Kobayashi y otros (1988, 1989), Benninghoven et al. (1987)].

Tabla 1.1 Límites de detección (at./cm³) típicos de algunas especies importantes detectadas con SIMS sobre Si y GaAs bombardeando con O₂⁺ en detección de positivos y con Cs⁺ en detección de negativos (datos obtenidos de Wilson et al. (1989)).

Ion	O ₂ ⁺ , positivos Si	O ₂ ⁺ , positivos GaAs	Cs ⁺ , negativos Si	Cs ⁺ , negativos GaAs
H	2.3E18	2.0E18	9E16	1.5E17
Li	2.4E12	2.4E13	7E15	7E16
B	1.8E14	8E14	2.2E15	1.0E16
C	1.1E18	2.4E18	2.0E16	1.2E16
P	3.0E17	1.5E15	1.5E15	9E14
S	3E17	1.3E18	9E13	5E14
Cl	4E16	1.6E17	2.0E14	3E15
Ag	1.0E16	1.0E16	7E15	1.1E17

1.3 Modos de análisis

1.3.1 SIMS estático y SIMS dinámico

Cuando bombardeamos la muestra con una densidad de iones primarios suficientemente grande, se produce una erosión apreciable de la superficie, de manera que esta va perdiendo capas atómicas sucesivamente. Diremos que estamos trabajando en régimen de SIMS dinámico [Benninghoven et al. (1987), McPhail (1989), Dowset y Clark (1992)]. Si recogemos los datos dados por el espectrómetro de masas en función del tiempo obtendremos información sobre la composición del material no solo en la superficie sino también en profundidad.

Si la densidad de iones aplicada es suficientemente baja llegaremos a una situación en que los iones primarios tienen poca probabilidad de incidir en una zona afectada por la incidencia de otro ión caído anteriormente. En estas condiciones, la mayoría de los iones primarios que inciden sobre la superficie lo hacen sobre una zona virgen de la misma no atacada previamente. Cuando se da esta situación decimos que estamos en régimen de SIMS estático (SSIMS), y nos hallamos ante una técnica de análisis puramente de superficies [Benninghoven et al. (1987), Briggs et al. (1989), Briggs (1992), Vickerman (1989), Reed y Vickerman (1992), Nicola y Reed (1989)]. La condición de SSIMS va disminuyendo con el tiempo de ataque por lo que los análisis han de realizarse en el tiempo limitado antes de que esta condición se pierda apreciablemente.

La importancia del SSIMS para el análisis de superficies estriba en la posibilidad que ofrece de estudiar no solo la composición elemental sino también la estructura química de la superficie. Esto es debido a que entre las especies secundarias se encuentran grupos moleculares que son emitidos en la misma forma en que se encuentran en la superficie y por tanto informan sobre la estructura de la misma. Cada sustancia medida en unas condiciones determinadas tiene asociado un conjunto de intensidades secundarias que lo diferencian de otras sustancias. A esta colección de intensidades en función de la masa atómica se denomina *huella espectral*, ya que es como una identificación de la sustancia. La huella espectral característica de una mezcla de sustancias es una combinación lineal

de las huellas de cada una de ellas. Esta característica, se utiliza para la identificación de compuestos que supuestamente están formados por una mezcla de sustancias básicas de las cuales se dispone de las huellas espectrales tomadas previamente. Los instrumentos dedicados al SSIMS suelen ser muy especializados en este tipo de análisis y se aplican principalmente en química orgánica y biología. En particular existen numerosos estudios de superficies de polímeros realizados con SSIMS: Briggs y Wootton (1982), Briggs (1982, 1983), Briggs y Hearn (1984), Davis y Brown (1987).

1.3.2 Análisis volúmico

El análisis más sencillo en SIMS es hacer incidir un haz de iones relativamente enfocado fijamente sobre una superficie y registrar las señales secundarias obtenidas en un rango de masas. El haz produce un cráter con una forma semejante a una gaussiana invertida. Los iones extraídos por el bombardeo provienen, unos de las paredes, otros del fondo, sin que podamos asociar una profundidad bien definida a cada una de las señales que medimos. La medición de las señales secundarias nos informará por tanto de la composición del material a una profundidad promedio entre la superficie y el fondo del cráter, es decir es un análisis en volumen, que será tanto más representativo del material en su conjunto cuanto más homogéneo sea el material en profundidad. Este método, aunque no puede distinguir variaciones de elementos con la profundidad, tiene una forma muy simple de realización y resulta muy útil para la identificación de componentes de un material o para detectar la presencia de impurezas.

1.3.3 Perfil en profundidad

Si trabajamos en régimen dinámico y detectamos iones secundarios provenientes de una cierta profundidad en intervalos cortos de tiempo, obtendremos una colección de intensidades en función de la profundidad lo que se llama un *perfil en profundidad*. Este

1.3 Modos de análisis

es probablemente el modo más utilizado en SIMS. En la práctica las señales se obtienen directamente en función del tiempo de ataque y no de la profundidad. Para pasar las unidades de tiempo de ataque a unidades de longitud y por tanto escalar el perfil en función de la profundidad es preciso conocer el *ritmo de erosión* (sputter rate) \dot{z} [Kempf y Wagner (1984), Kirschner y Etkorn (1984)], o bien, suponer que este es constante a lo largo del análisis. En la figura 1.3 se representa un ejemplo de perfil en profundidad obtenido en nuestro instrumento sobre una capa fina de diamante sobre sustrato de Mo, bombardeando con O_2^+ .

Para obtener perfiles en profundidad fiables, las especies detectadas deben provenir de una profundidad concreta. Con este objetivo se procura producir un cráter que tenga el fondo plano y considerar solo las especies que provengan de esta zona. Una forma de conseguirlo es mediante la aplicación de un movimiento de *barrido o rastreo* al haz primario de forma que recorra periódica y homogéneamente una zona controlada de la superficie, generalmente de forma rectangular, aunque también se emplean barridos

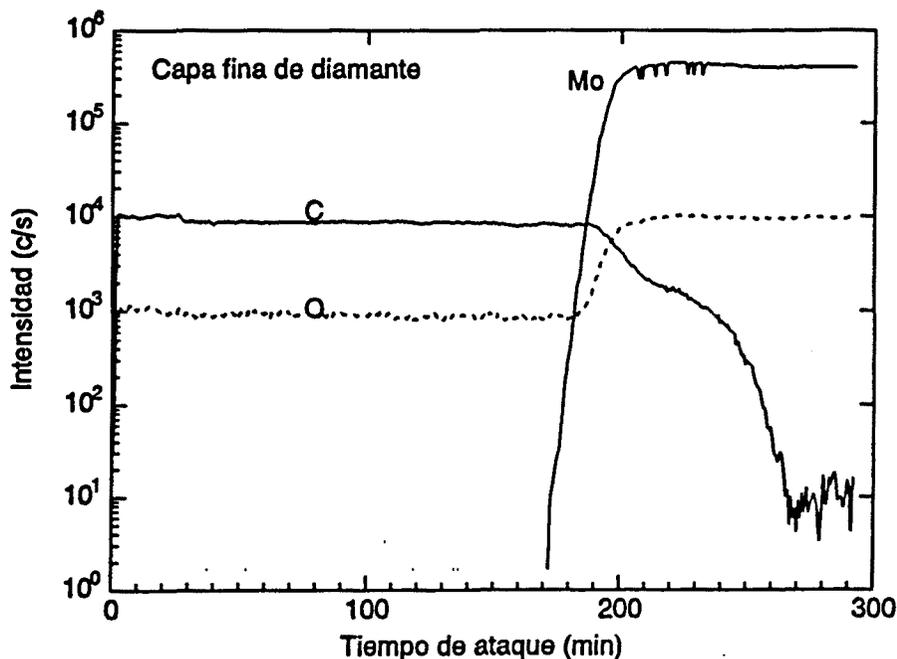


Figura 1.3 Perfil en profundidad obtenido en nuestro instrumento sobre una capa fina de diamante.

circulares concéntricos o en espiral. De esta forma podemos conseguir un cráter con el fondo plano aunque la sección del haz no sea de intensidad iónica constante. En sincronismo con el rastreo del haz primario podemos definir mediante conmutación electrónica una *ventana* centrada en la zona de barrido y registrar únicamente los iones provenientes de esa zona. Procurando que la ventana electrónica esté incluida en la zona plana del cráter obtendremos las intensidades de las especies detectadas en función de una profundidad bien definida excluyendo señales provenientes de las paredes del cráter y de la superficie. La figura 1.4 ilustra los conceptos mencionados en un cráter de forma

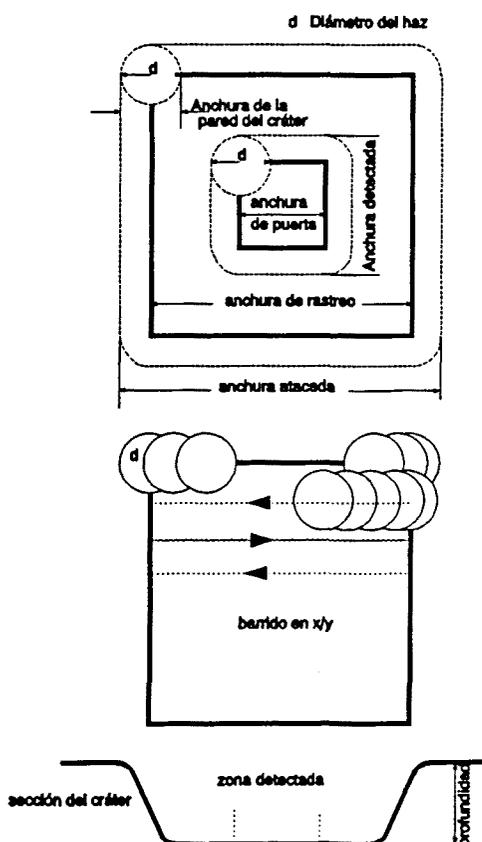


Figura 1.4 Parámetros principales en un cráter de SIMS de forma cuadrada con barrido en x/y.

1.3 Modos de análisis

cuadrada con barrido en x/y. Un progreso realizado en la definición de la ventana electrónica junto con el proceso de adquisición y tratamiento de los datos fue introducido por Daiser et al. (1988) al que denominaron técnica de *chequerboard*.

Una característica importante del SIMS es su *gran rango dinámico*. Este se define como la razón entre las intensidades máxima y mínima de una determinada especie secundaria que podemos medir en un perfil en profundidad. La intensidad mínima viene determinada por el fondo de señal correspondiente al valor m/q que tiene el ión secundario que se mide, y puede depender del elemento y de las condiciones del análisis. El valor del rango dinámico alcanza más de 6 ordenes de magnitud para muchos elementos dependiendo de las especies, el material y las condiciones de análisis. En perfiles de B implantado en Si se obtiene un rango dinámico $> 5 \times 10^5$ [Wittmaack y Clegg (1980), Clegg et al. (1984)].

1.3.3.1 Resolución en profundidad

La mezcla atómica producida por el bombardeo de iones primarios (ion-induced mixing, atomic mixing) limita la resolución con la que podemos definir la profundidad en la que se encuentran los elementos detectados. Básicamente depende de la masa y energía de la especie primaria, y de su interacción con la matriz del blanco [Benninghoven et al. (1987), Meuris et al. (1989), McPhail (1989), Wilson et al. (1989), Wittmaack (1991, 1992)]. Moens y Adams (1988) consiguen resoluciones de 1-2 nm con SIMS y SNMS en condiciones de baja energía (Cs^+ , 3 keV).

En la práctica, la resolución en profundidad final en un perfil también puede depender de otros factores de tipo geométrico como la planitud del cráter o la rugosidad superficial de la muestra. Otro factor que puede ser muy importante es la rugosidad inducida por el bombardeo [Hofmann (1982)]. Este efecto puede evitarse a veces atacando con incidencia oblicua, y también se han presentado trabajos en que se aplica una rotación a la muestra mientras es atacada con incidencia oblicua [Vajo y Cirlin (1991)].

1.3.4 Espectro de masas

Un *espectro de masas* consiste en registrar la intensidad de un rango de especies secundarias en función de la masa (exactamente en función de m/q). Una forma de realizar un espectro de masas es en régimen de SSIMS, el espectro contendrá información de cuales son los elementos presentes en la superficie y contendrá también picos de masas grandes indicativos de como las especies moleculares se encuentran en la superficie de la muestra. Otra forma de realizar un espectro de masas podría ser después de un ataque previo de la superficie en régimen dinámico a fin de situarnos a una cierta profundidad y conocer la composición del material a una distancia de la superficie. En este caso debe tenerse en cuenta que durante el tiempo de duración del análisis la profundidad va cambiando y pueden cambiar también las señales si la muestra no es homogénea. En análisis de composición volúmica basta situar el haz de iones en la zona deseada y realizar el espectro después de un cierto tiempo de ataque para limpiar la superficie y penetrar en el material.

En la figura 1.5 se muestra un espectro de masas obtenido en la microsonda A-DIDA sobre una aleación de Ti atacando con iones primarios de oxígeno. Puede observarse como, además de elementos monoatómicos aparecen agregados formados por átomos de O y de Ti.

1.3.5 Imagen iónica

Cuando se dispone de haz con barrido, es posible sincronizar la posición del haz (conociendo las amplitudes x/y) con la intensidad secundaria instantánea. Esto puede hacerse mediante un osciloscopio en modo x/y a cuyos ejes se aplica un voltaje proporcional a la señal de barrido del haz, al mismo tiempo que a la intensidad del punto de electrones sobre la pantalla se le aplica una señal proporcional a la intensidad secundaria de un determinado elemento. Sobre la pantalla del osciloscopio se forma un mapa de la superficie de barrido o imagen iónica cuya distribución espacial de intensidades representa la distribución del elemento que se mide sobre la capa superficial. En instrumentos modernos las imágenes iónicas se realizan digitalmente en el ordenador y pueden ser

1.3 Modos de análisis

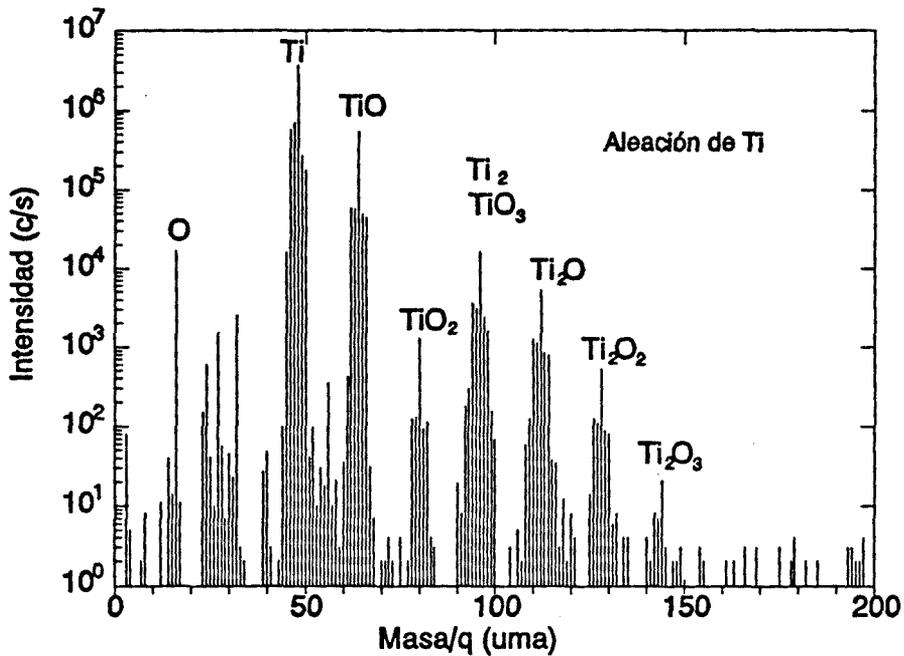


Figura 1.5 Espectro de masas en el intervalo $m/q = 3-200$ uma obtenido atacando con O_2^+ sobre una aleación de Ti.

tratadas numéricamente y almacenadas. También es posible en algunos instrumentos tomar sucesivas imágenes a diferentes profundidades a medida que se realiza la erosión de las capas, pudiéndose reconstruir incluso imágenes tridimensionales de la distribución de uno o más elementos.

En la figura 1.6 se muestra una imagen iónica de una red de Cu de diferentes tamaños de entramado, tomada en nuestro instrumento mediante sincronismo de las señales de barrido del haz de iones y del haz de electrones del tubo de rayos catódicos.

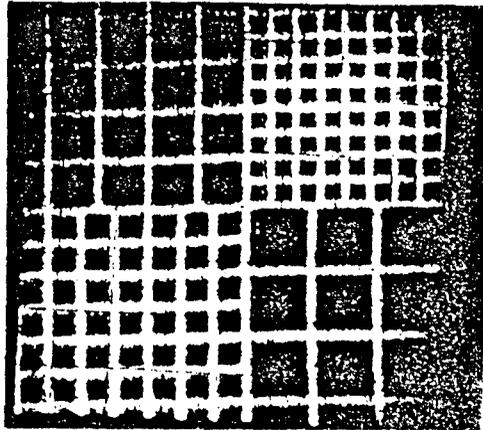


Figura 1.6 Red de Cu de diferentes tamaños de entramado entre $52 \mu\text{m}$ y $155 \mu\text{m}$.

1.4 Instrumentación, microsonda iónica Atomika A-DIDA 3000-30

La instrumentación básica requerida por un SIMS fue indicada en el apartado 1.2.1. En este apartado daremos brevemente algunos detalles más sobre los diferentes tipos de instrumentos y aspectos más importantes de los mismos [Benninghoven et al. (1987), Eccles (1989), Jede et al. (1992)], y particulizaremos a los componentes que forman la microsonda A-DIDA 3000-30 y sus características [Maul y Frenzel (1982)].

La microsonda iónica A-DIDA 3000-30 es un modelo compacto de SIMS fabricado por la empresa alemana Atomika. Se trata de un SIMS de uso general, relativamente versátil, adecuado para aplicaciones de rutina aunque principalmente enfocado al análisis mediante perfiles en profundidad. Es de estructura relativamente sencilla comparado con modelos de otras marcas pero con aceptables prestaciones y versatilidad dentro de los de su tipo. El sistema es de configuración vertical, con el cañón de iones situado verticalmente encima de la cámara de la muestra colocada horizontalmente. El sistema de introducción de muestras y el control central del sistema de vacío están hacia el lado derecho. Todos los sistemas electrónicos y fuentes de alimentación están dispuestos en cabinas verticales en módulos apilados. El sistema informático de adquisición y tratamiento de datos se sitúa en el extremo derecho del conjunto sobre una mesa convencional. Montado en un lateral de la cámara principal se halla dispuesto un cañón de electrones apuntando hacia la muestra, usado para la compensación de la carga superficial en materiales aislantes.

1.4.1 Condiciones y sistema de vacío

Los experimentos de SIMS se realizan en ultra alto vacío por dos razones distintas: primero, para evitar la dispersión de los iones primarios y secundarios a lo largo de su recorrido; segundo, para evitar interferencia de los gases que se depositan sobre la superficie a investigar. Existe una amplia variedad de bombas de vacío que se utilizan como son las bombas turbomoleculares, iónicas, difusoras, de sublimación de Ti, de pared criogénica, rotatorias etc. Algunas de ellas se acoplan en serie con otra bomba de forma

que cada una de ellas trabaja en un margen de presión adecuado, por ejemplo, las bombas turbomoleculares actúan siempre en serie con una bomba primaria. Además del tipo de bomba o sistema que se emplea, para alcanzar el ultra-alto vacío, es importante que las paredes de la cámara principal estén hechas con materiales especiales que no degasen como acero inoxidable o aleaciones adecuadas.

La microsonda A-DIDA cuenta con tres sistemas de vacío independientes: el de la cámara principal o de análisis donde se introduce la muestra en estudio que incluye también al espectrómetro de masas, el de la fuente y cañón de iones, y el de la precámara de introducción de muestras. En el primer sistema se mantiene el ultra-alto vacío a unos 10^{-7} Pa, mientras que los dos últimos trabajan a unos 10^{-5} Pa.

Los sistemas de vacío de precámara y cañón de iones están constituidos por una bomba turbo-molecular Pfeiffer TPU170 (170 l/s) en serie con una primaria de paletas Alcatel 2004-A, esta última con salida a la atmósfera. El vacío en la cámara principal se mantiene mediante una bomba iónica, y puede ayudarse con una bomba de sublimación de Ti y una pared criogénica. La bomba iónica es un sistema cerrado sin contacto con la atmósfera y solo puede funcionar a partir de un vacío intermedio de unos 10^{-4} Pa que se consigue mediante el sistema de vacío de la precámara.

Para alcanzar el ultra-alto vacío en la cámara de análisis partiendo de la presión atmosférica se requiere un tiempo excesivamente largo que puede ser de varios días. Para evitar la exposición directa a la atmósfera cada vez que se introduce o se saca una muestra, se emplea la precámara donde se hace un vacío inicial, con la muestra a introducir, hasta alcanzar una presión del orden de 10^{-4} - 10^{-5} Pa, operación que puede llevar unos 5 min, y desde aquí se pasa a la cámara principal sin afectar significativamente el ultra-alto vacío de la misma. La cámara principal está dotada de un sistema de calentadores para el degasado de los elementos adsorbidos por las paredes de la misma. Es posible alcanzar un vacío en el rango de 10^{-8} Pa aunque en análisis rutinarios suele empeorar hasta $1-2 \times 10^{-7}$ Pa como consecuencia del material erosionado de las muestras que se analizan y también de los iones y gases aportados desde el cañón de iones.

Cada uno de los tres sistemas mencionados lleva instalada una lámpara de ionización de tipo Bayard Alper que permite la medición del vacío. Las lámparas están conectadas a

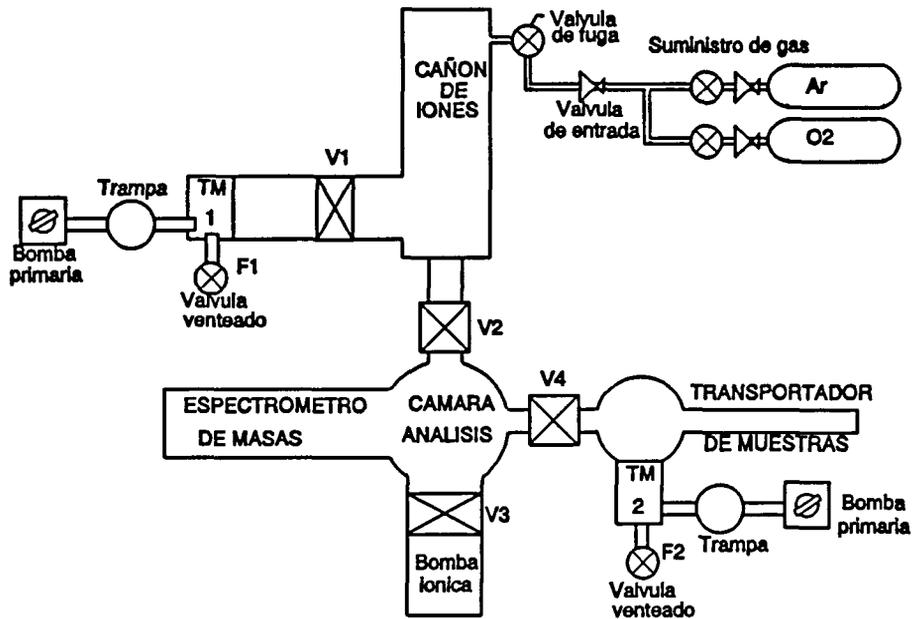


Figura 1.7 Diagrama del sistema de vacío completo de la microsonda A-DIDA.

los respectivos sistemas electrónicos de control modelos Veeco RG1002, que cuentan con una interconexión lógica entre ellos que controla la apertura y cierre de válvulas y protege contra errores de accionamiento o desconexiones de la red. Los diferentes vacíos entre sistemas quedan separados mediante válvulas neumáticas accionadas voluntariamente mediante pulsadores o bien automáticamente por el sistema de control lógico. En la figura 1.7 se ha representado un diagrama del sistema de vacío completo de la microsonda A-DIDA.

1.4.2 Cañón de iones

Los criterios que ha de satisfacer un cañón de iones en general dependen de la aplicación concreta a la que se va a destinar. Para SIMS estático se requiere un haz capaz

de cubrir homogéneamente una superficie entre 1 mm² y 100 mm², baja densidad de iones por unidad de área y energías entre 500 eV y 5 keV. En cambio en SIMS dinámico, se usan haces muy colimados con mayor densidad de corriente de iones.

Un cañón de iones está compuesto por una fuente de iones, un sistema de extracción de iones del interior de la misma, un sistema de aceleración mediante una diferencia de potencial (0.5-20 kV) que determinará la energía final del haz, un sistema de deflectores para la alineación del haz, un sistema de lentes de focalización para colimar el haz, y un sistema de deflectores x/y para posicionar el haz o para el barrido del mismo. Suele incluirse también un filtro de masas para discriminar iones de contaminación procedentes de la fuente o de las paredes del cañón, iones múltiplemente cargados o agregados de la misma especie del haz (ej. Ar^{2+} y Ar_2^+), y átomos neutros que se han formado a lo largo del recorrido del ión por captura de un electrón de fondo. El filtro más usado para este propósito es el denominado filtro de Wien, basado en un campo magnético y un campo eléctrico que desvían el haz primario eliminando las partículas a discriminar. Para la alineación del haz se requiere en primer lugar una construcción mecánica de precisión y un conjunto de deflectores electrostáticos que centran el haz a lo largo del eje del cañón. El conjunto de sistema de extracción de iones, aceleración, deflectores, alineación, focalización y filtro de masas, se denomina *óptica iónica primaria*.

Existen tres tipos básicos de fuentes de iones usadas en la instrumentación de SIMS: fuentes de fase gas (tipos de impacto electrónico y de plasma, pueden operar con gases inertes o reactivos), fuentes de ionización superficial (operan con cesio) y fuentes de emisión de campo de metal líquido. Cada una de ellas puede encontrarse con una variedad de modificaciones realizadas por los fabricantes o grupos de investigación. Los instrumentos tienden a incluir más de un tipo de fuente a fin de obtener las ventajas de cada una de ellas.

En la microsonda A-DIDA, el cañón de iones está equipado con dos tipos de fuentes de iones fácilmente intercambiables, una con cátodo caliente (filamento) para gases nobles como el Ar, y otra con el cátodo frío para gases reactivos como el O. Ambas son del tipo de ionización por bombardeo de electrones confinados magnéticamente. También es posible instalar una fuente de Cs, aunque esta opción no está incluida actualmente en nuestro

equipo. En la figura 1.8 se representa un esquema del cañón de iones con los elementos principales que lo componen. El haz de iones en su camino hacia el blanco tiene suficiente recorrido para realizar un bombeo diferencial efectivo en el cañón de iones con respecto a la cámara principal, y discriminar impurezas del haz por separación de masas, y obtener un buen enfoque del haz. Para el filtrado de los iones primarios contiene un filtro de Wien que aplica al haz una desviación de solo dos grados con la que incide finalmente sobre la muestra y que puede considerarse prácticamente incidencia normal. El enfoque de los iones sobre la muestra corre a cargo de un sistema de lentes electro-ópticas llamadas lentes de Einzel.

El haz está dotado de barrido para los modos de perfil y de imagen. El barrido en combinación con restricción del área analizada mediante ventana electrónica centrada en

A-DIDA 3000-30

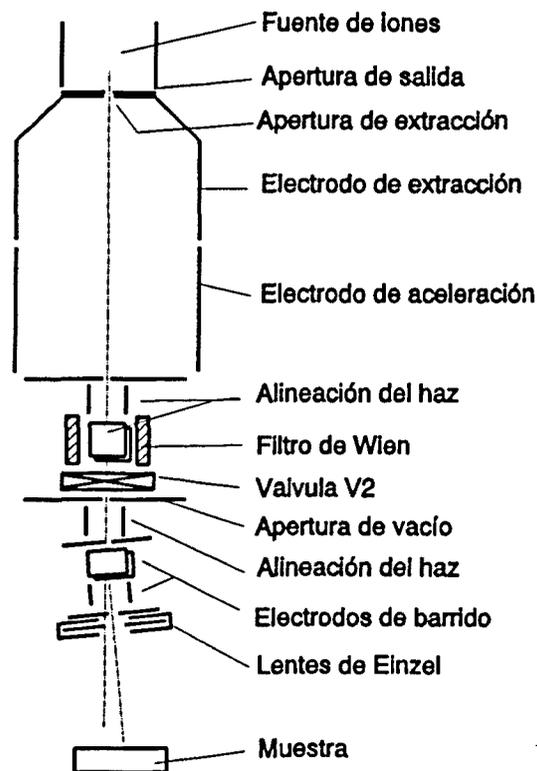


Figura 1.8 Elementos principales del cañón de iones de la microsonda A-DIDA.

el cráter reduce los efectos de borde de cráter consiguiendo un rango dinámico de más de seis órdenes de magnitud en la medición de perfiles de implantación. El barrido se realiza con un movimiento compuesto en las direcciones x/y en forma de diente de sierra con la frecuencia en y mucho mayor que en x . Un rastreo completo recorre una superficie cuadrada en un tiempo que va desde 1 s hasta 90 s seleccionable mediante un conmutador manual. La energía de los iones primarios se puede seleccionar desde 0.5 keV hasta 15 keV con una densidad máxima de corriente 20 mA/cm². El tamaño mínimo del haz sobre la muestra es de unos 5 μm con 1 nA de corriente primaria a 12 keV.

1.4.3 Espectrómetro de masas

La otra parte esencial de un SIMS es el espectrómetro de masas encargado de medir la masa de los iones secundarios. Las características y el tipo de instrumento que se va a emplear está en función de la clase de análisis de SIMS que se requiere. Los tres tipos de espectrómetros básicos se diferencian esencialmente por el tipo de filtro de masas que incorporan, es decir, el de filtro de masas cuadrupolar, el de sector magnético, y el de tiempo de vuelo (TOF).

El filtro de masas siempre está precedido de lo que se denomina *óptica secundaria* que es el sistema de colección de iones secundarios desde la zona de la erosión atómica hasta el filtro de masas, este puede considerarse la parte fundamental y característica del instrumento. Seguidamente se coloca un detector de iones capaz de contar los que pasan el filtro de masas por unidad de tiempo. Una característica importante de la óptica secundaria es el voltaje de extracción. El voltaje de extracción se usa para aumentar la eficiencia de recolección de iones al mismo tiempo que facilita el filtrado, enfoque y transferencia de los mismos hacia el filtro de masas.

En nuestro equipo el filtro de masas es de tipo cuadrupolar. Un cuadrupolo ideal está formado por cuatro barras de sección hiperbólica, conectadas entre sí por pares opuestos. En la práctica, se utilizan barras cilíndricas porque resultan de construcción mucho más simple sin que ello suponga una pérdida importante de eficacia. A los pares de

barras se les aplica un potencial de radiofrecuencia sumado a un potencial constante. Los iones que penetran en el interior del filtro, con una cierta energía cinética y paralelamente al eje de las barras se ven obligados a sufrir rápidas oscilaciones dando lugar a trayectorias características. La trayectoria de un determinado ión depende de la relación m/q y de los valores del voltaje y frecuencia aplicado al cuadrupolo. Una cierta combinación de estos parámetros puede resultar en una trayectoria de amplitud menor que la distancia entre barras y de valor estable, y por tanto será capaz de atravesar el largo del cuadrupolo (≈ 15 cm) y llegar al detector situado a la salida del mismo. Otra combinación cualquiera de parámetros resultará en una trayectoria del ión de amplitud creciente, por lo que el ión llegará a ser interceptado por las barras o por las paredes del instrumento sin que llegue a ser detectado. La energía de entrada de los iones es relativamente baja (≈ 10 eV), y las transmisiones típicas son menores del 0.1 por ciento. Un espectrómetro de filtro cuadrupolar está limitado a un rango de masas medio ($m/q < 1000$). La resolución del cuadrupolo generalmente se ajusta para dar un valor de la anchura de los picos de masa aproximadamente constante con una transmisión aceptable, pero decreciente con la masa [Kotera y Wittry (1984)].

En la microsonda A-DIDA, el espectrómetro de masas está basado en un filtro de masas cuadrupolar de alta transmisión con una óptica secundaria especial en la entrada para la captura y filtrado en energía de los iones secundarios, y un dispositivo detector de partículas individuales a la salida, del tipo multiplicador de electrones (channeltron). La figura 1.9 muestra un esquema del espectrómetro con los elementos que lo forman.

Un potencial de extracción de ± 100 V colecta los iones secundarios y les aumentan la energía cinética para ser introducidos en la óptica secundaria que selecciona los iones que tenían una energía de unos 10 eV (la mayor parte de los iones secundarios suelen tener energía inicial alrededor de este valor) situada en una banda de pocas unidades de eV, para después focalizar los iones hacia el cuadrupolo donde son filtrados. La resolución de masas es $\Delta m = 0.05$ uma independiente de m , y el rango de masas de 1 uma a 350 uma.

El uso del cuadrupolo tiene algunas ventajas como pocos efectos de memoria, pocos problemas en el análisis de materiales aislantes, conmutación rápida entre los modos de detección de positivos y de negativos, compatibilidad con el UAV, compatibilidad con un

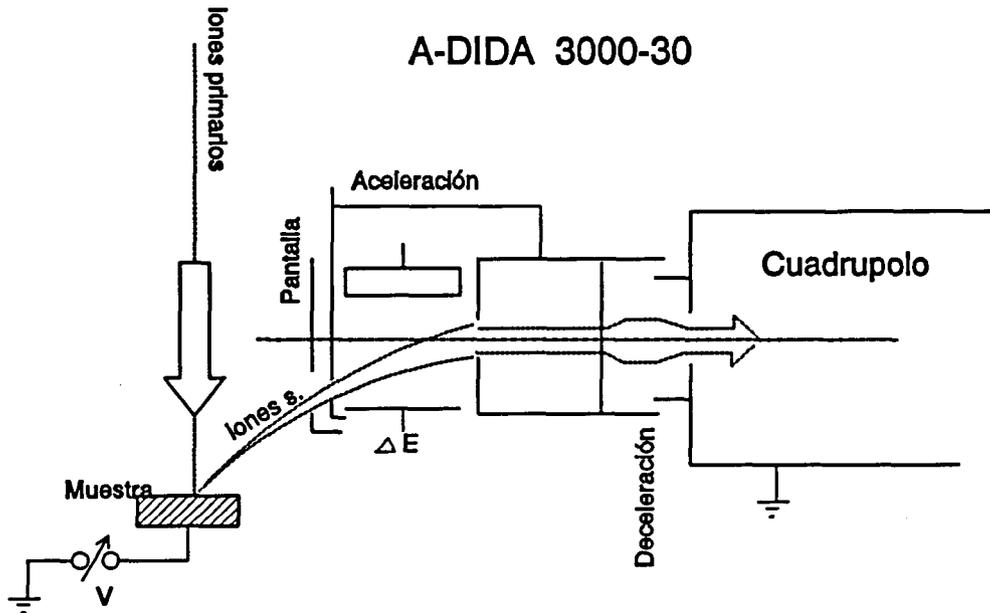


Figura 1.15 Esquema del espectrómetro de la microsonda A-DIDA, con los elementos que lo forman.

posicionamiento fácil de la muestra, y manipulación y mantenimiento sencillos. Toda la óptica secundaria está fabricada con un diseño y material especiales que junto con otras características mantienen el background intrínseco del sistema a un nivel bajo.

1.4.4 Sistema informático

La adquisición de datos, salida por impresora o plotter, y el control del programa de análisis está encomendado a un sistema de ordenador personal HP serie 9000 modelo 300 con sistemas de comunicaciones standard IEEE y RS232, junto a un plotter y una impresora como periféricos.

El software suministrado originalmente con el sistema adolecía de algunas deficiencias funcionales y de cierta limitación en cuanto a representación gráfica y

tratamiento de datos. Los esfuerzos por mejorar algunas rutinas del programa dió lugar a un programa prácticamente nuevo, que se ha denominado GRAFI_SIMS. Con él se consigue un mayor margen de automatización, de manejo de datos, posibilidades de salida de datos, mayor interacción con el usuario y facilidad de manejo. El programa se ejecuta directamente en basic interpretado, lo que tiene muchas ventajas como facilitar la depuración del programa, localización de errores, etc. El diálogo con el usuario se realiza mediante ventanas en las que se puede elegir una opción mediante las flechas de cambio de opción + "retorno", o simplemente pulsando el número que corresponde a la opción. Las ventanas se construyen con diferentes colores para identificar el tipo de ventana, la opción seleccionada, etc. Existen ventanas de menú, de introducción de datos o simplemente de información. El programa adquiere aspecto y características comparables a un programa comercial no solo en estética sino también en funcionalidad. El programa está formado por más de 4000 líneas estructuradas en bloques funcionales que pueden utilizarse en ampliaciones o modificaciones del programa. Los datos se archivan en formato LIF de HP en código ASCII, los cuales mediante el programa LIF-DOS de HP pueden transportarse al sistema operativo MSDOS y ser tratados en un ordenador personal compatible IBM PC. En el anexo se dan más detalles de la estructura del programa GRAFI_SIMS.

1.4.5 Especificaciones técnicas

En este apartado se resumen las especificaciones técnicas más importantes de la microsonda iónica Atomika A-DIDA 3000-30, expresadas en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Especificaciones técnicas más importantes de la microsonda iónica Atomika A-DIDA 3000-30 .

Espece iones primarios	Ar, O ₂ , otros gases como Cs	
Angulo de incidencia	2° (prácticamente normal)	
Energía iones primarios		
	Mínimo	0.5 keV
	Máximo	15 keV
Corriente iones primarios		
	Mínimo	$< 10^{-10}$ A
	Máximo	2×10^{-6} A
Densidad de corriente iones primarios		
	Mínimo	$< 10^{-9}$ A/cm ²
	Máximo	2×10^{-2} A/cm ²
Tamaño foco iones primarios		
	Mínimo	$< 5 \mu\text{m}$, según definición
	Máximo	2 mm de diámetro

1.4 Instrumentación, microsonda iónica Atomika A-DIDA 3000-30

Estabilidad del haz de iones	$\pm 2\%/h$	
Voltaje del portamuestras	[-60 V, +60V]	
Amplitud de barrido del haz	de 0 a > 1-2 mm según energía	
Presión base		
	Con la cámara limpia	10^{-7} Pa
	Después de degasado	10^{-8} Pa
Presión durante operación	10^{-6} Pa	
Voltaje de extracción de iones secundarios	± 100 V	
Rango de masas	0-350 amu	
Resolución de masas a 28 amu		
(anchura del pico a media altura)	0.05 amu	

Referencias

- 1 Abel F., B. Agius, G. Blaise y A. Huber, en *Surfaces Interfaces et Films Minces*, ed. B. Agius, M. Froment y co-autores, (Bordas, Paris, 1990) p. 237.
- 2 Adams F., F. Michiels, M. Moens y P. Van Espen, *Analytica Chimica Acta*, **216** (1989) 25.
- 3 Andersen C.A. y Hinthorne J.R., *Anal. Chem.*, **45**, 1421 (1973).
- 4 Arnot F.L., *Proc. Roy. Soc. A*, **158** (1937) 137.
- 5 Arnot F.L. y J.C. Milligan, *Proc. Roy. Soc. A*, **156** (1936) 538.
- 6 Bayly A.R., A.R. Wangh y K. Anderson, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **218** (1983) 375.
- 7 Behrisch R. y K. Wittmaack, en *Topics in Applied Physics: Sputtering by Particle Bombardment III*, Eds: R. Behrisch y K. Wittmaack, Vol. **64**, (Springer-Verlag, Berlin, 1991), p. 15.
- 8 Benninoven A., F.G. Rüdener y H.W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends*, (Wiley, New York 1987).
- 9 Beske H.E., *Z. Naturforsch Phys.*, **19A** (1964) 1627.
- 10 Beske H.E., *Z. Angew Phys.*, **14** (1962) 30.
- 11 Blattner R.J. y Evans C.A., Jr., *Scanning Electron Microscopy*, **IV**, (1980).
- 12 Bradley R.C., *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) 1.
- 13 Briggs D., A. Brown y J.C. Vickerman, *Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry*, (Wiley, New York, 1989).
- 14 Briggs D. y B. Wootton, *Surface and Interface Analysis*, **4** (1982) 109.
- 15 Briggs D. en *Practical Surface Analysis* Eds: D. Briggs y M.P. Seah, Vol. **2**, (Wiley, New York, 1992) p. 367.

Referencias

- 16 Briggs D. y M.J. Hearn, *Surface and Interface Analysis*, 6 (1984) 184.
- 17 Briggs D., *Surface and Interface Analysis*, 3 (1983) 113.
- 18 Briggs D., *Surface and Interface Analysis*, 4 (1982) 151.
- 19 Cirlin E.-H., Vajo J.J., Doty R.E. y Hasenberg T.C., *J. Vac. Sci. Technol.*, A9 (1991) 1395 .
- 20 Cirlin E.-H. y Vajo J.J., en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VIII*, Wiley (1992), en prensa.
- 21 Clegg J.B., en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS V*, ed. por A. Benninghoven, R.J. Colton, D.S. Simons y H.W. Werner, Springer–Verlag, Berlin (1986), p. 112.
- 22 Clegg J.B., Morgan A.E., de Grefte H.A.M., Simondet F., Huber A., Blackmore G., Dowsett M.G., Sykes D.E., Magee C.W. y Deline V.R. *Surface and Interface Analysis*, 6 (1984) 162.
- 23 Daiser S.M.; Scholze C. y Maul J.L., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B35 (1988) 544.
- 24 Davies M.C. y Brown A., *Acs. SIMS Ser.*, (1987) 100.
- 25 Deng R.-C., y Williams P., *Anal. Chem.*, 61 (1989) 1946.
- 26 Dowsett M.G. y E.A. Clark, en *Practical Surface Analysis* Eds: D. Briggs y M.P. Seah, Vol. 2, (Wiley, New York, 1992) p. 229.
- 27 Eccles A.J., en *Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications*, eds. Vickerman J.C., Brown A. y Reed N.M., (Oxford University Press, New York (1989) p. 1.
- 28 Feldman L.C. y Mayer J.W., *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, (Elsevier, New York, 1986).
- 29 Frenzel H. y Maul J. L., en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS III*, ed. por A. Benninghoven, J. Giber, J. László, M. Riedel y H.W. Werner, Springer–Verlag, Berlin (1982), p.94.

- 30 Hofer W.O., en *Topics in Applied Physics: Sputtering by Particle Bombardment III*, Eds: R. Behrisch y K. Wittmaack, Vol. 64, (Springer-Verlag, Berlin, 1991), p. 15.
- 31 Hofman S. en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS III*, ed. por A. Benninghoven, J. Giber, J. László, M. Riedel y H.W. Werner, Springer-Verlag, Berlin (1982), p. 186
- 32 Homma Y. y Kurosawa S.; Yoshioka Y.; Shibata M.; Nomura K.; Nakamura Y., *Anal. Chem.*, **57**, 2928 (1985).
- 33 Honig R.E. *J. Appl. Phys.*, **29** (1958) 549.
- 34 Jede R., O. Ganschow y U. Kaiser, en *Practical Surface Analysis* Eds: D. Briggs y M.P. Seah, Vol. 2, (Wiley, New York, 1992) p. 19.
- 35 Kawatoh E., Terada N., Shimizu R. y Kang H.J., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B39** (1989) 35.
- 36 Kempf J.E. y Wagner H.H., en *Thin Film Depth Profile Analysis*, H. Oechsner, Springer-Verlag, Berlin (1984) p. 87.
- 37 Kirschner J. y H.-W. Etzkorn, in *Thin Film Depth Profile Analysis*, ed. H. Oechsner, (Springer-Verlag, Berlin, 1984) p. 103.
- 38 Kobayashi J., M. Nakajima y K. Ishida, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (1988) 86.
- 39 Kobayashi J., M. Nakajima y K. Ishida, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7** (1989) 2542.
- 40 Kobayashi J., Nakajima M. y Ishida K., *J. Vac. Sci. Technol.* **A7** (1989) 2542.
- 41 Kobayashi J., Nakajima M, y Ishida K., *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (1988) 86.
- 42 Kotera M. y Wittry D.B. en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IV*, ed. por A. Benninghoven, J. Okano, R. Shimizu y H.W. Werner, Springer-Verlag, Berlin (1984), p. 150.
- 43 Magee C.W., R.E. Honig y C. A. Evans, Jr., en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS III*, ed. por A. Benninghoven, J. Giber, J. László, M. Riedel y H.W. Werner, (Springer-Verlag, Berlin, 1982) p. 172.
- 44 Maul J.L. y Frenzel H. en *Ion Implantation Techniques*, ed. por H. Ryssel y Glawischnig, Springer-Verlag, Berlin (1982), p.361.

Referencias

- 45 McPhail D.S., Dowsett M.G. y Parker E.H.C., en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS V*, ed. por A. Benninghoven, R.J. Colton, D.S. Simons y H.W. Werner, Springer-Verlag, Berlin (1986), p. 343.
- 46 McPhail D.S., en *Secondary Ion Mass Spectrometry*, eds. J.C. Vickerman, A. Brown y N.M. Reed, (Oxford, New York, 1989) p.105
- 47 Meuris M., Vandervorst W., De Bisschop P. y Avau D., *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989) 1531.
- 48 Moens M. y Adams F.C., *Mikrochim. Acta*, **111** (1988) 3.
- 49 Mutoh H. y Ikeda M., en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IV*, ed. por A. Benninghoven, J. Okano, R. Shimizu y H.W. Werner, Springer-Verlag, Berlin (1984), p. 329.
- 50 Reed N.M, en *Secondary Ion Mass Spectrometry*, eds. J.C. Vickerman, A. Brown y N.M. Reed, (Oxford University Press, Oxford, 1989) p. 186.
- 51 Sigmund P., en *Topics in Applied Physics: Sputtering by Particle Bombardment I*, Eds: R. Behrisch Vol. **47**, (Springer-Verlag, Berlin, 1981), p. 9.
- 52 Smith H.E. y Morrison G.H., *Anal. Chem.*, **57** (1985) 2663.
- 53 Stinger G., Piplits K., Gara S. y Grasserbauer M., *Anal. Chem.*, **61** (1989) 412.
- 54 Sundqvist B.U.R., en *Topics in Applied Physics: Sputtering by Particle Bombardment III*, Eds: R. Behrisch y K. Wittmaack, Vol. **64**, (Springer-Verlag, Berlin, 1991), p. 257.
- 55 Thompson M.W., *Philos. Mag.*, **18** (1968) 377.
- 56 Thomson J.J., *Philos. Mag.*, **20** (1910) 752.
- 57 Vajo J.J. y Cirlin E.-H., Wilson R.G. y Hasenberg T.C., en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VIII*, Wiley (1992), en prensa.
- 58 Vickerman J.C., en *Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications*, eds. J.C. Vickerman, A. Brown y N.M. Reed, (Oxford, New York, 1989_b) p. 9.
- 59 Vickerman J.C., en *Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications*, eds. J.C. Vickerman, A. Brown y N.M. Reed, (Oxford, New York, 1989_c) p. 272.
- 60 Vickerman J.C., en *Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications*, eds. J.C. Vickerman, A. Brown y N.M. Reed, (Oxford, New York, 1989_d) p. 149.

- 61 Vickerman J.C., en *Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications*, eds. J.C. Vickerman, A. Brown y N.M. Reed, (Oxford, New York (1989)) p. 1.
- 62 Vickerman J.C., en *Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications*, eds. J.C. Vickerman, A. Brown y N.M. Reed, (Oxford, New York, 1989) p. 35
- 63 Werner H.W. y H.A.M. de Grefte, *Vakuum-Technik.*, **17** (1968) 37.
- 64 Werner H.W., *Philips Tech. Rev.*, **27** (1966) 344.
- 65 Wilson R.G., F.A. Stevie y C.W. Magee, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, (Wiley, New York, 1989).
- 66 Williams P., en *Practical Surface Analysis, Vol.2*, eds. D. Briggs y M.P. Seah, (Wiley, New York, 1992) p. 177.
- 67 Wittmaack K. y Clegg J.B., *Appl. Phys. Lett.*, **37** (1980) 265.
- 68 Wittmaack K., en "Sputtering by Particle Bombardment III", *Topics in Applied Physics*, Eds: R. Behrisch y K. Wittmaack, Vol. **64**, (Springer-Verlag, Berlin, 1991), p. 161.
- 69 Wittmaack K., en *Practical Surface Analysis* Eds: D. Briggs y M.P. Seah, Vol. **2**, (Wiley, New York, 1992) p. 105.
- 70 Yu M.L. en *Topics in Applied Physics: Sputtering by Particle Bombardment III*, Eds: R. Behrisch y K. Wittmaack, Vol. **64**, (Springer-Verlag, Berlin, 1991), p. 91.

APORTACIONES A LA TÉCNICA

En las últimas áreas o nuestro desarrollo se ha producido un enorme desarrollo de la alta tecnología, acompañado de una creciente demanda en el análisis elemental y de superficies de sólidos con alta sensibilidad. El SIMS ha sido en paralelo a este desarrollo como técnica capaz de satisfacer muchas de las necesidades de sensibilidad y versatilidad exigidas. Sin embargo en su estado actual la técnica presenta aún muchas limitaciones como a nivel experimental como a nivel de disponibilidad de los resultados que se obtienen en su análisis de rutina. Muchas de esas limitaciones operativas son fruto de imperfecciones inherentes del SIMS que vienen abiertas en cuestiones evaluadas tanto desde el punto de vista tecnológico como teórico.

De acuerdo con una literatura hemos incluido en este capítulo dos técnicas que representan mejoras en las posibilidades de la técnica. El primero describe un método que permite variar dinámicamente el voltaje aplicado a la muestra durante la realización de un perfil de profundidad, con lo que se aumenta la sensibilidad en la sensibilidad durante la medición (López et al. (1992)). En el segundo se presenta un método para medir el grado de erosión de perfiles de profundidad por erosión iónica, así para la calibración de los perfiles en la escala de profundidad así como para el análisis estructural (López et al. (1994)). Ambos métodos se aplican en su aplicación al mismo tiempo que realizan perfiles con ayuda de SIMS de una forma práctica, con requisitos instrumentales mínimos.

CAPÍTULO 2

APORTACIONES A LA TÉCNICA

En las últimas tres o cuatro décadas se ha producido un enorme desarrollo de la alta tecnología, acompañado de una creciente demanda en el análisis elemental y de superficies de sólidos con alta sensibilidad. El SIMS ha ido en paralelo a este desarrollo como técnica capaz de satisfacer muchas de las necesidades de sensibilidad y versatilidad exigidas. Sin embargo en su estado actual, la técnica presenta aún muchas limitaciones tanto a nivel instrumental como a nivel de interpretación de los resultados que se obtienen en un análisis determinado. Muchas de estas limitaciones representan un reto de perfeccionamiento, haciendo del SIMS una técnica abierta en constante evolución tanto desde el punto de vista tecnológico como teórico.

De acuerdo con esta filosofía hemos incluido en este capítulo dos trabajos que representan mejoras en las posibilidades de la técnica. El primero desarrolla un método que permite ajustar dinámicamente el voltaje aplicado a la muestra durante la realización de un perfil en profundidad, con lo que se aumenta la estabilidad en la sensibilidad durante la medición [López et al. (1992)]. En el segundo se presenta un método para medir el ritmo de erosión en perfiles en profundidad por erosión atómica, útil para la calibración de los perfiles en la escala de profundidad así como para el análisis estructural [López et al. (1993)]. Ambos métodos son sencillos en su aplicación al mismo tiempo que resuelven problemas típicos de SIMS de una forma práctica, con requisitos instrumentales rutinarios.

2.1 Método para el ajuste automático de voltaje en perfiles de SIMS

2.1.1 Introducción

En el proceso de erosión atómica producido por el bombardeo de iones primarios, cada una de las especies secundarias, entre ellas los iones, son eyectadas desde la superficie del material con diferentes distribuciones de energía [Tompson (1969), Benninghoven et al. (1987), Vickerman (1989), Wilson et al. (1989), Hofer (1991), Reed y Vickerman (1992)]. En SIMS la detección se realiza normalmente seleccionando los iones secundarios que tienen energía dentro de una banda estrecha situada entorno al máximo de la distribución. Es difícil predecir teóricamente la forma de la distribución de energía de un determinado ión y la posición del máximo en unas determinadas circunstancias experimentales, ya que existen numerosos factores que influyen en ello, siendo los más significativos, la naturaleza de los iones primarios y su energía, la matriz, el estado de la superficie y la acumulación de carga en la misma. Solomon (1988) obtiene información sobre el estado químico a partir de los espectros de energía. En la práctica, las distribuciones de energía se suelen determinar de forma experimental. En la figura 2.1 se representan espectros típicos de energía del $^{11}\text{B}^+$, $^{16}\text{O}^+$ y del $^{28}\text{Si}^+$ obtenidos en nuestro instrumento bombardeando con iones O_2^+ sobre una oblea de Si dopado.

Generalmente el máximo de la distribución de energía está a energías más bien bajas, alrededor de 10 eV, y depende poco de la energía de los iones primarios. Las distribuciones de energía presentan colas de baja intensidad que pueden alcanzar centenares de electronvoltios y son más amplias para los iones elementales que para los agregados atómicos. Cuanto más complejo es el ión más estrecha tiende a ser la distribución y menor la energía correspondiente al máximo. A veces se aprovecha este comportamiento con el fin de discriminar entre diferentes iones de igual masa pero diferente distribución de energía desplazando intencionadamente la banda de paso de energía en el instrumento.

Si disponemos de un espectrómetro de masas con una banda de paso lo bastante estrecha (en instrumentos de tipo cuadrupolar puede ser del orden de 1 eV) situada a una energía fija y desplazamos la energía de todos los iones secundarios en un mismo valor

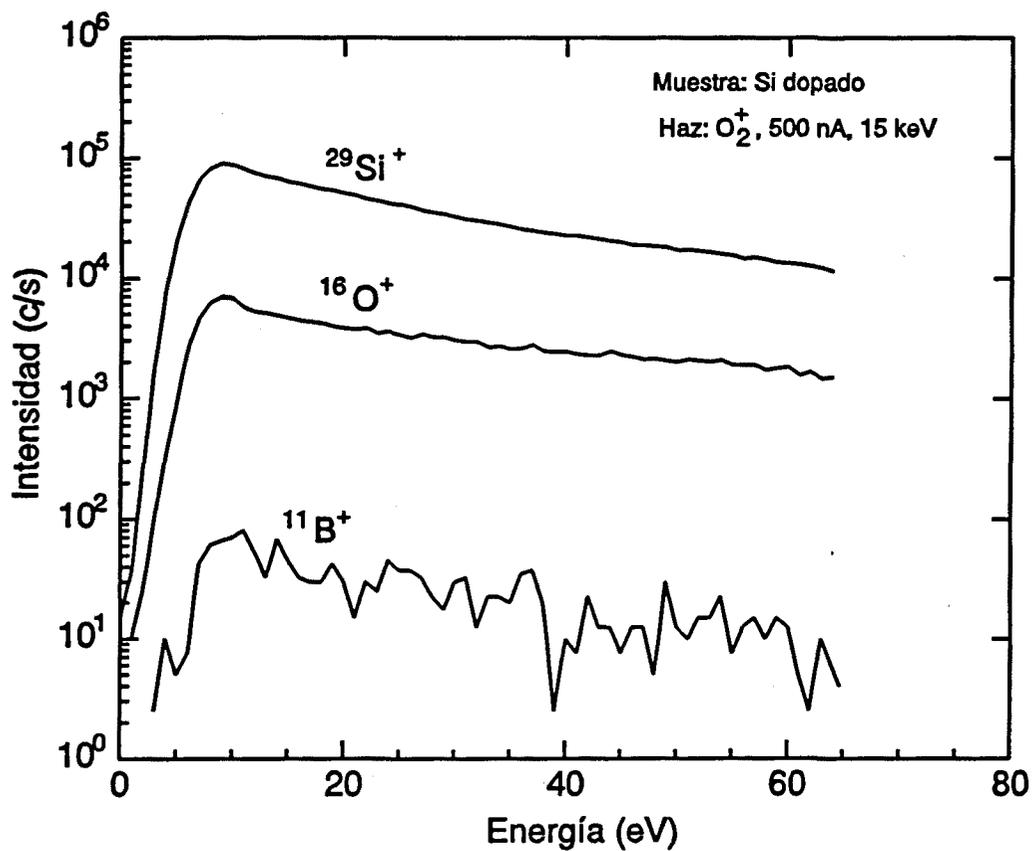


Figura 2.1 Espectros típicos de energía del $^{11}B^+$, $^{16}O^+$ y del $^{28}Si^+$ obtenidos bombardeando con iones O_2^+ sobre una oblea de Si dopado.

2.1 Método para el ajuste automático de voltaje en perfiles de SIMS.

podemos medir la distribución de energía en un punto diferente. Variando el valor del desplazamiento podemos reproducir la forma completa de la distribución. Esto se puede realizar aplicando un voltaje U a la muestra con lo que los iones secundarios incrementan o decrecen su energía inicial, E , de acuerdo a,

$$E_f = E + qU, \quad (2.1)$$

donde q es la carga del ión. Esto equivale a desplazar la distribución de energía de todos los iones secundarios un valor qU . Variando este potencial obtendremos una colección de intensidades secundarias $I(U)$ de un determinado ión, relacionada con la distribución de energía $N(E)$ como

$$I(E_0 - qU) \propto N(E), \quad (2.2)$$

siendo E_0 la energía en la cual está situada la banda de paso del instrumento. Con este método se han obtenido las distribuciones de energía representadas en la figura 2.1.

Cuando se realiza un perfil de SIMS, interesa que la distribución de energía tenga la máxima intensidad justo en E_0 para conseguir la máxima sensibilidad en la medida [Deng y Williams (1989), Benninghoven et al. (1987), Jede et al. (1992)]. Esto se puede conseguir variando el voltaje U puesto que E_0 generalmente es un parámetro instrumental fijo. Normalmente en los análisis rutinarios de SIMS, se ajusta el voltaje óptimo para cada uno de los elementos que se van a detectar antes de comenzar el perfil y se mantiene fijo para todo el análisis. Sin embargo, las condiciones que determinan la posición del máximo de la distribución de energía de un determinado ión secundario pueden cambiar a lo largo del perfil de análisis lo que provoca un desajuste con respecto a la banda de paso del detector haciendo variar la sensibilidad y por tanto falseando la medida. A medida que cambia la composición o la estructura, como en una implantación, cuando atravesamos una intercara capa/substrato o cuando varía la resistencia eléctrica del material con la profundidad, los espectros de energía pueden cambiar sensiblemente de forma y desplazarse en el eje de energía, incluso relativamente los de unos iones con respecto a los de los otros.

Los corrimientos del espectro de energía pueden ser especialmente importantes en perfiles de materiales aislantes o poco conductores en los cuales los efectos de *acumulación superficial de carga* [Mutoh y Ikeda (1984), Benninghoven et al. (1987), McPhail et al. (1986), McPhail (1989), Den y Willians (1989), Adams et al (1989), Vickerman et al. (1989_b), Wilson et al. (1989), Wittmaack (1991), Reed y Vickerman (1992)] pueden producir una fuerte reducción de la señal hasta incluso la pérdida total de la misma. El aporte de carga de los iones primarios y la emisión de electrones secundarios inducida por el bombardeo, produce un balance de carga neto, generalmente mayor que cero. Esta carga debe ser evacuada a través de la muestra desde la zona del cráter hasta alcanzar el soporte de la muestra, conductor y conectado a masa. Cuando esta evacuación se dificulta por una alta resistividad del material, el potencial en la superficie del cráter es distinto de cero, pudiendo alcanzar valores de miles de voltios en materiales altamente resistivos. No es posible corregir este potencial simplemente aplicando un potencial opuesto al soporte de la muestra, ya que, además de precisar una fuente de alta tensión, la misma resistencia de la muestra que provoca la acumulación de carga dificultaría la llegada a la superficie de cargas contrarias provenientes de la fuente de voltaje y por otro lado las más mínimas inhomogeneidades en las distribuciones de carga producirían gradientes locales de tensión que distorsionarían las trayectorias de los iones secundarios. En estos casos se aplican métodos de compensación de carga [Benninghoven et al. (1987), Vickerman et al. (1989_b), Reed (1989), Jede et al. (1992)] como bombardeo con haz de electrones, recubrimiento de oro, haz primario de partículas neutras o metálicas etc., a fin de reducir el potencial de la superficie a unos pocos voltios. En esa situación, es posible ajustar el voltaje aplicado a la muestra ya que solo se necesitan corregir unos pocos voltios, de tal forma que el máximo del espectro de energía del elemento a medir se sitúe en la banda de paso del instrumento. Sin embargo durante el perfil, la fluctuación en las condiciones de compensación de carga por razones instrumentales o de la propia muestra provocan variaciones en el potencial de la superficie, por lo que un ajuste del voltaje inicial y constante no es suficiente.

Se presenta pues la necesidad de desarrollar métodos para detectar el potencial superficial en el area del cráter o los corrimientos de la distribución de energía, y poder

2.1 Método para el ajuste automático de voltaje en perfiles de SIMS.

así corregir el potencial aplicado durante la realización del perfil para mantener estable la sensibilidad en todo el análisis.

McPhail et al. (1986) proponen un método basado en asignar varios canales a un mismo ión secundario y sintonizarlos con diferentes valores del voltaje aplicado a la muestra. Las variaciones relativas de la intensidad entre los diferentes canales reflejan las variaciones del potencial de la superficie y por tanto se puede recomponer el perfil real a partir del espectro de energía del ión secundario, obtenido previamente, y el valor de la banda de paso del espectrómetro. El método tiene algunos inconvenientes como no tener en cuenta posibles variaciones de la forma de la distribución de energía por efectos de matriz, que es necesario disponer de tres canales de medida para cada elemento si se quieren corregir independientemente, que se requiere una serie de cálculos numéricos al final de la medición para recomponer el perfil real, y que se puede perder exactitud en el resultado debido a los cálculos o a la fluctuación estadística en señales bajas. A pesar de todo el método es relativamente sencillo y resulta útil en general.

Mutoh y Ikeda (1984), consiguieron resultados parciales aplicando un método para compensar dinámicamente el potencial de acumulación de carga en la superficie de aislantes basado en calcular el potencial superficial mediante una ecuación que tiene en cuenta el campo de ruptura del dieléctrico, el grosor de la capa dañada, la movilidad de la carga mayoritaria, el grosor de dieléctrico y el coeficiente de creación de carga. El método es útil en algunos casos particulares pero está limitado por el espesor de la muestra y por la dificultad de evaluar con suficiente exactitud todos los parámetros que intervienen.

La solución presentada por Dowset y otros (1986), consigue corregir el potencial aplicado dinámicamente con gran rapidez. Es especialmente útil en los casos en que se analiza una estructura que contiene una capa aislante interna (por ejemplo SiO_2). Cuando el perfil de análisis llega a esta capa los espectros de energía de los iones secundarios sufren fuertes y rápidos desplazamientos. El método se basa en la detección de un elemento mayoritario, simultáneamente a la realización del perfil, cuya señal en dos puntos diferentes de su distribución de energía se utiliza como referencia sensible a variaciones de potencial superficial. La aplicación del método requiere importantes modificaciones de tipo instrumental y resulta difícil de aplicar a instrumentos ya construidos, por otra parte este

método no tiene en cuenta variaciones relativas entre espectros de energía de diferentes iones y además requiere la presencia de un mismo elemento mayoritario a lo largo de todo el perfil.

Nosotros presentamos a continuación un método general, simple y práctico para compensar dinámicamente el corrimiento del espectro de energía de cada uno de los iones secundarios detectados en un perfil en profundidad. El voltaje aplicado al soporte de la muestra se puede corregir a fin de mantener el máximo de la distribución de energía de cada ión en la banda de paso del espectrómetro. Todas las operaciones pueden ser realizadas automáticamente por el ordenador del instrumento en tiempo real dada la sencillez del cálculo numérico implicado. La intensidad iónica secundaria se mide para tres valores diferentes del potencial aplicado al soporte de la muestra. Los tres valores de la intensidad nos permiten determinar si el valor actual del potencial aplicado está situado a la izquierda o a la derecha del máximo del espectro de energía del ión seleccionado. Entonces podemos corregir en una cierta cantidad el valor del voltaje y conseguir una aproximación sucesiva hacia el máximo de intensidad. Con este método podemos mantener el máximo del espectro de energía en la banda de paso del instrumento con un acoplamiento de ± 1 eV. Esto se consigne aunque la concentración del elemento esté variando simultáneamente. El método se puede aplicar al análisis de cualquier tipo de material y de cualquier espesor.

Hemos aplicado el método al análisis de un número de muestras con la finalidad de probar su utilidad. Se han analizado capas finas de a-Si:H, a-SiGe:H y Si₃N₄, una multicapa de Fe-Ni y una oblea de Si implantada con B. Los resultados muestran el importante efecto de la corrección en los casos donde el espectro de energía varía durante el análisis. El método es cómodo de usar y aplicable a los análisis de rutina, siendo necesario para su puesta en práctica solo la incorporación de una pequeña subrutina en el sistema informático.

Consideramos que el método es aplicable principalmente a instrumentos con espectrómetro de masas de tipo cuadrupolar ya que los de sector magnético o los de tiempo de vuelo tienen campos de extracción de iones secundarios y bandas de paso de energía

más anchas por lo que se comportan de manera distinta con respecto a las distribuciones de energía de los iones secundarios.

2.1.2 Descripción del método

El voltaje que corresponde exactamente a la intensidad máxima se puede determinar realizando un espectro de energía para cada punto de medida y tomar el valor que corresponde al máximo, pero este proceso es inconveniente por la gran cantidad de mediciones que serían necesarias y el excesivo tiempo consumido para realizarlas, durante el cual pueden haber cambiado las señales a medir. Nosotros proponemos un método simplificado en que cada punto de medida es el resultado de tres mediciones cada una de ellas con valores diferentes del potencial aplicado, es decir tres valores del espectro de energía. Esto no nos permite determinar la forma total de la distribución pero si podemos determinar si el valor inicial del voltaje aplicado U_0 estaba situado a la izquierda o a la derecha del máximo de $I(U)$, y por tanto podemos corregir el valor en la siguiente medición. Básicamente el método se basa en mantener el máximo de la intensidad mediante aproximaciones sucesivas en función del voltaje. Distinguiremos dos casos que denotaremos por a) y b) según si consideramos que durante la medición, la intensidad del pico de la distribución (o la concentración si no cambian los efectos de matriz) se mantiene constante o si por el contrario esta cambia de valor mientras medimos la intensidad para los tres valores de U . En ambos casos despreciamos el posible cambio o corrimiento de la distribución de energía en el tiempo tardado en medir dichos puntos.

a) Con intensidad máxima constante

Cuando la concentración del elemento es constante y los efectos de matriz no cambian significativamente a lo largo del perfil (intensidad máxima de la distribución de energía constante), la intensidad medida depende únicamente del espectro de energía (i.e.

de U). Tres valores de la distribución de energía no son suficientes para determinar por completo toda la distribución pero si para saber en que dirección hemos de corregir el voltaje inicial a fin de acercarnos sucesivamente al punto máximo. Denotamos como U_0 al potencial que inicialmente hemos supuesto próximo al que corresponde al máximo de intensidad, y consideramos otros dos valores del potencial entorno de U_0 :

$$\begin{aligned}
 &U_1 = U_0 + a \\
 \text{y} &U_{-1} = U_0 - b.
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

Midiendo la señal del ión secundario ajustando el voltaje aplicado para cada uno de estos valores se obtienen las intensidades $I(U_{-1})$, $I(U_0)$ y $I(U_1)$, y supondremos que las tres mediciones se realizan lo bastante rápido para no tener en cuenta el posible desplazamiento de la distribución de energía durante ese tiempo. En la figura 2.2 se muestra un espectro de energía en función del potencial aplicado, indicando los parámetros principales que intervienen en el método. En virtud de los valores de las tres intensidades obtenidas nos encontraremos en alguna de las siguientes situaciones:

i) $I(U_{-1}) < I(U_0) < I(U_1)$. Es decir, el voltaje que corresponde a la máxima intensidad en la distribución de energía está más próximo a U_1 . En la próxima medición emplearemos un nuevo valor del voltaje inicial, U_0 , igual a U_1 .

ii) $I(U_{-1}) > I(U_0) > I(U_1)$. Este caso es equivalente al anterior pero en el lado derecho, por lo que el voltaje más próximo al correspondiente al máximo es U_{-1} . En este caso, para la próxima medición el nuevo valor del voltaje inicial, U_0 , será U_{-1} .

iii) $I(U_0) > I(U_1) > I(U_{-1})$. En esta situación es U_0 el más próximo al valor buscado. Como es difícil precisar el valor correcto exactamente supondremos que este está más bien tendiendo hacia el lado derecho puesto que $I(U_1) > I(U_{-1})$. El valor de U_0 lo corregiremos en un valor pequeño de ϵ voltios hacia la derecha. Consecuentemente, si tenemos que $I(U_0) > I(U_{-1}) > I(U_1)$, el valor de U_0 lo corregiremos en un valor pequeño de ϵ voltios

2.1 Método para el ajuste automático de voltaje en perfiles de SIMS.

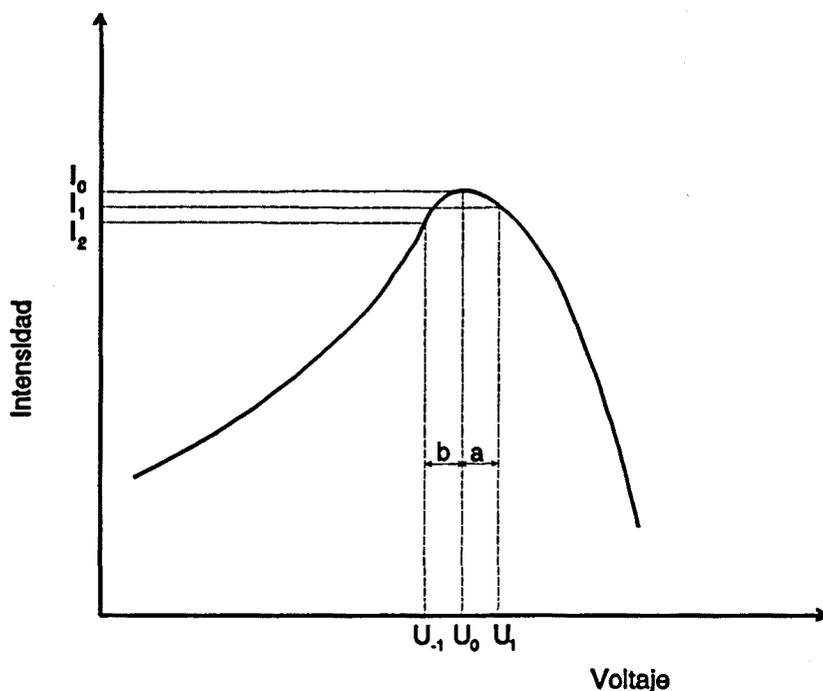


Figura 2.2 Esquema de un espectro de energía típico en función del potencial aplicado al portamuestras, indicando los principales parámetros que intervienen en el método.

hacia la izquierda:

$$U_0 \rightarrow U_0 + \epsilon \text{ si } I(U_1) > I(U_{-1})$$

o

$$U_0 \rightarrow U_0 - \epsilon \text{ si } I(U_1) < I(U_{-1}) \quad (2.4)$$

v) Si $I(U_1)$ es aproximadamente igual a $I(U_{-1})$ mantendremos el mismo valor de U_0 .

El error que se comete al adoptar U_0 como el voltaje correspondiente al máximo depende de los valores tomados para los parámetros a y b en (2.3). Unas pocas unidades de eV son los valores recomendados para estos parámetros y son los que normalmente emplearemos por lo que el error cometido será del orden de 1 eV. Sin embargo en general,

la corrección puede ser errónea en cierto grado si no tenemos en cuenta que la concentración o los efectos de matriz pueden cambiar al mismo tiempo que realizamos las tres medidas. Este efecto lo tendremos en cuenta en una forma más general de evaluar la corrección del voltaje y que explicamos a continuación.

b) *Con variación simultanea de la intensidad máxima*

En general, tanto la concentración como los efectos de matriz pueden evolucionar a lo largo del análisis incluso durante el tiempo necesario para realizar las tres medidas de la intensidad en función del voltaje. Si definimos la función $n(U)$ como $I(U)$ normalizada al máximo, e incluimos la dependencia en el tiempo, podemos expresar $I(U)$ durante un perfil como

$$I(U,t) = n(U,t) I_m(t). \quad (2.5)$$

La dependencia de $n(U,t)$ en el tiempo expresa corrimientos del espectro de energía a lo largo del perfil y también posibles cambios en la forma del espectro debido a efectos de matriz. $I_m(t)$ representa la evolución de la intensidad máxima durante el análisis, debido principalmente a cambios en la concentración del elemento a medir.

Asumimos que $n(U,t)$ en un tiempo dado, es una función monótona a ambos lados del máximo, lo cual corresponde a la forma general que presentan las distribuciones de energía (figura 2.1). Haremos la suposición de que $I_m(t)$ es una función lineal del tiempo en el intervalo necesario para medir las tres intensidades. Esta suposición es bastante correcta ya que normalmente solo se necesitan unos pocos segundos para realizar cada medición. Por otra parte la variación que sufre la intensidad de los iones secundarios al cambiar el potencial aplicado en unos pocos voltios suele ser mucho más pronunciada que los cambios en $I_m(t)$ en el tiempo de la medición. Por la misma razón no consideraremos tampoco la dependencia en el tiempo de $n(U,t)$ durante este intervalo.

2.1 Método para el ajuste automático de voltaje en perfiles de SIMS.

Imponiendo el mismo tiempo de conteo δt para cada uno de los tres puntos, tendremos que

$$\begin{aligned} I_m(t_1) &= I_m(t_0) + A \delta t \\ \text{y} \quad I_m(t_2) &= I_m(t_0) + 2 A \delta t, \end{aligned} \quad (2.6)$$

donde A es una constante arbitraria. A continuación podemos comprobar que la expresión

$$I_m(t_0) + I_m(t_2) - 2I_m(t_1) = 0, \quad (2.7)$$

es cierta para cualquier valor de A y δt . Para simplificar la notación hacemos las siguientes definiciones:

$$\begin{aligned} n_{-1} &\equiv n(U_{-1}), \\ n_0 &\equiv n(U_0), \\ \text{y} \quad n_1 &\equiv n(U_1). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Las tres intensidades medidas serán entonces:

$$\begin{aligned} I_0 &\equiv n_0 I_m(t_0), \\ I_1 &\equiv n_1 I_m(t_1), \\ \text{y} \quad I_2 &\equiv n_{-1} I_m(t_2). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Consideremos ahora la siguiente expresión:

$$\sigma = I_0 + I_2 - 2I_1 \quad (2.10)$$

El valor de σ depende de los valores de n_i , y en virtud de la relación (2.7), la primera afirmación que podemos hacer es que, $\sigma = 0$ si $n_{-1} = n_0 = n_1$. Podemos obtener más

información a partir del valor de σ teniendo en cuenta que $n(U)$ es una función monótona decreciente a ambos lados del máximo. Así pues, en el lado izquierdo del máximo tenemos que

$$n_{-1} < n_0 < n_1 \Rightarrow \sigma < 0, \quad (2.11)$$

y en el lado derecho

$$n_{-1} > n_0 > n_1 \Rightarrow \sigma > 0. \quad (2.12)$$

Es importante resaltar que estas relaciones no dependen de los valores de $I_m(t_i)$, por lo que se cumplen aunque la concentración correspondiente a la especie secundaria que se está midiendo varíe durante las tres medidas.

Cerca del máximo debe haber un punto en que $\sigma=0$. Para conocer más acerca del valor de σ , consideremos las dos posibles situaciones entre (2.11) y (2.12):

- i) $n_0 > n_{-1} > n_1 \Rightarrow n_{-1} = n_1 + \alpha, n_0 = n_1 + \beta$, con $\alpha, \beta > 0$, y teniendo en cuenta (2.7), $\sigma = I_m(t_0)\beta + I_m(t_2)\alpha > 0$.
- ii) $n_0 > n_1 > n_{-1} \Rightarrow n_{-1} = n_1 - \alpha, n_0 = n_1 + \beta$, con $\alpha, \beta > 0$, de la misma forma, $\sigma = I_m(t_0)\beta - I_m(t_2)\alpha$.

Como vemos, en este caso, el signo depende de los valores de $I_m(t_0)$, $I_m(t_2)$, α y β . La condición para que σ se anule es $\beta/\alpha = I_m(t_0)/I_m(t_2)$. La inversión del signo queda entonces limitada al caso ii), en el cual el valor de σ debe ser relativamente cercano a cero. Podemos comparar este valor con el valor absoluto de la diferencia entre las intensidades extremas

$$C \equiv \text{ABS}(I_0 - I_2). \quad (2.13)$$

2.1 Método para el ajuste automático de voltaje en perfiles de SIMS.

Si aceptamos una cierta fracción g de este valor como un margen de indecisión, modificaremos el valor de U_0 de acuerdo a

$$U_0 \Rightarrow U_0 + \epsilon \quad \text{cuando } \sigma < -gC, \quad (2.14)$$

$$U_0 \Rightarrow U_0 - \epsilon \quad \text{cuando } \sigma > +gC, \quad (2.15)$$

y no se hará ninguna corrección en caso de que $gC \geq \sigma \leq gC$. El uso del margen de indecisión es útil para reducir alternancias en el valor de U_0 , y fluctuaciones cuando se miden señales bajas. En este último caso es conveniente darle a los parámetros g , a y b valores más altos que los empleados en el caso de señales altas. En el siguiente apartado daremos algunos valores concretos para estos parámetros que son útiles en la práctica en los análisis mediante SIMS.

Con señales muy bajas el ajuste del voltaje se dificulta por la gran fluctuación estadística que impide la determinación correcta del sentido en el que se ha de efectuar la corrección del voltaje. Podemos solventar este problema si el perfil que estamos realizando también incluye alguna otra especie que de una señal alta. Si suponemos, o si lo hemos comprobado previamente, que no hay diferencia en la posición del máximo de la distribución de energía de ambas especies, o que la diferencia es constante a lo largo del perfil, podemos aplicar para la especie de baja señal el mismo voltaje que a la especie de señal alta, o bien con una diferencia constante. El error que podemos cometer es pequeño teniendo en cuenta que los desplazamientos de la distribución de energía más fuertes que caben esperar son debidos a acumulación de carga superficial lo cual crea un potencial que acelera o decelera todos los iones secundarios por igual (salvo gradientes de potencial en la superficie producidos por una compensación de electrones incorrecta o por inhomogeneidades de la muestra), es decir, se mantienen constantes las diferencias relativas entre las distribuciones de energía de diferentes especies secundarias.

Es importante preservar la estadística de los iones detectados, especialmente en bajas señales, por tanto podemos tomar como intensidad resultante el promedio de las tres intensidades medidas:

$$I = (I_0 + I_1 + I_2) / 3. \quad (2.16)$$

Este valor será ligeramente menor que el máximo dependiendo de los parámetros a y b seleccionados, sin embargo de esta forma se reduce la fluctuación estadística del conteo de iones.

Cada vez que medimos I , el programa tiene la oportunidad de corregir U_0 en ϵ voltios, y por tanto podremos mantener el ajuste correcto siempre que el espectro de energía ($n(U,t)$) no se desplace más rápido que $\epsilon/(3\delta t)$ eV/s, lo que podría suceder cuando se analizan estructuras de multicapas aislantes en las que la resistividad puede cambiar abruptamente. Cuando puedan predecirse estos casos conviene seleccionar valores más altos para ϵ y más bajos para δt . En casos como este hemos puesto en práctica también otra pauta que ha dado resultados muy satisfactorios y que consiste en aplicar una compensación con electrones desde el principio del perfil en previsión del encuentro con la/s capa/s muy resistiva/s. En aquellas zonas donde la capa es conductora el exceso de electrones es evacuado sin dificultad y no produce potencial superficial por acumulación de carga, mientras que al llegar a la zona aislante los electrones compensan la carga que comienza a acumularse salvo posibles pequeñas variaciones si el flujo de electrones no era exactamente el requerido en esa zona. En esas condiciones el método de ajuste automático de voltaje mantiene una sensibilidad suficientemente constante durante el perfil.

2.1.3 Aplicaciones del método

El método descrito es de aplicación general en cuanto al tipo de material analizado y solo tiene limitación en cuanto a las características del espectrómetro de masas. Este ha de ser del tipo de los que filtran los iones secundarios a través de una banda estrecha de energía, lo que es característico de los filtros de masas de tipo cuadrupolar. En este trabajo hemos aplicado el método al análisis mediante perfiles en profundidad de varios materiales importantes en la industria electrónica. Los ejemplos que se muestran tienen finalidad de ilustrar la forma de aplicar el método en la práctica y de valorar su importancia en los

2.1 Método para el ajuste automático de voltaje en perfiles de SIMS.

perfiles de SIMS, mostrando efectos espectaculares al aplicar el método en algunas muestras al compararlos con los obtenidos con condiciones fijas del voltaje.

2.1.3.1 Experimental

Todos los experimentos correspondientes a los resultados que presentamos a continuación se han realizado en la microsonda iónica Atomika A-DIDA 3000-30, descrita en el primer capítulo de este trabajo. Como haz primario se han utilizado iones O_2^+ o Ar^+ acelerados a energías de hasta 15 KeV. El sistema está equipado con un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolar con una ventana de energía de 0.5-1 eV. El programa de masas y el voltaje de la muestra se controlan mediante un ordenador personal HP 9000/310 en el que se ha incorporado la subrutina para ejecutar el método de auto-voltaje de manera automática. Los parámetros a , b , ϵ , δt y g , son definidos por el usuario al comienzo del perfil y pueden ser modificados en cualquier momento del análisis. El voltaje de la muestra se controla con una precisión de 0.5 V. El sistema también está equipado con un cañón de electrones para la compensación de carga y que usaremos en aquellos casos que presentan polarización superficial con el ataque. Para evitar los efectos de paredes del cráter utilizamos el haz de iones con barrido y con ventana electrónica.

Para cada aplicación puede seleccionarse el conjunto de parámetros óptimo pero en la mayoría de las aplicaciones es suficiente un mismo conjunto de valores, por ejemplo $\epsilon = 1$ V, $a = 2$ V, $b = 3$ V, $\delta t = 0.2$ s y $g = 20\%$ para iones positivos, y $a = 3$ V, $b = 2$ V para iones negativos debido a la asimetría de $n(U)$.

2.1.3.2 Resultados y discusión

A fin de demostrar la utilidad general del método, se han seleccionado varias muestras de diferentes materiales y se han analizado en diferentes condiciones. Se ha procurado elegir muestras que representen materiales importantes y más utilizados en la industria electrónica y para los que el SIMS representa una técnica habitual de caracterización .

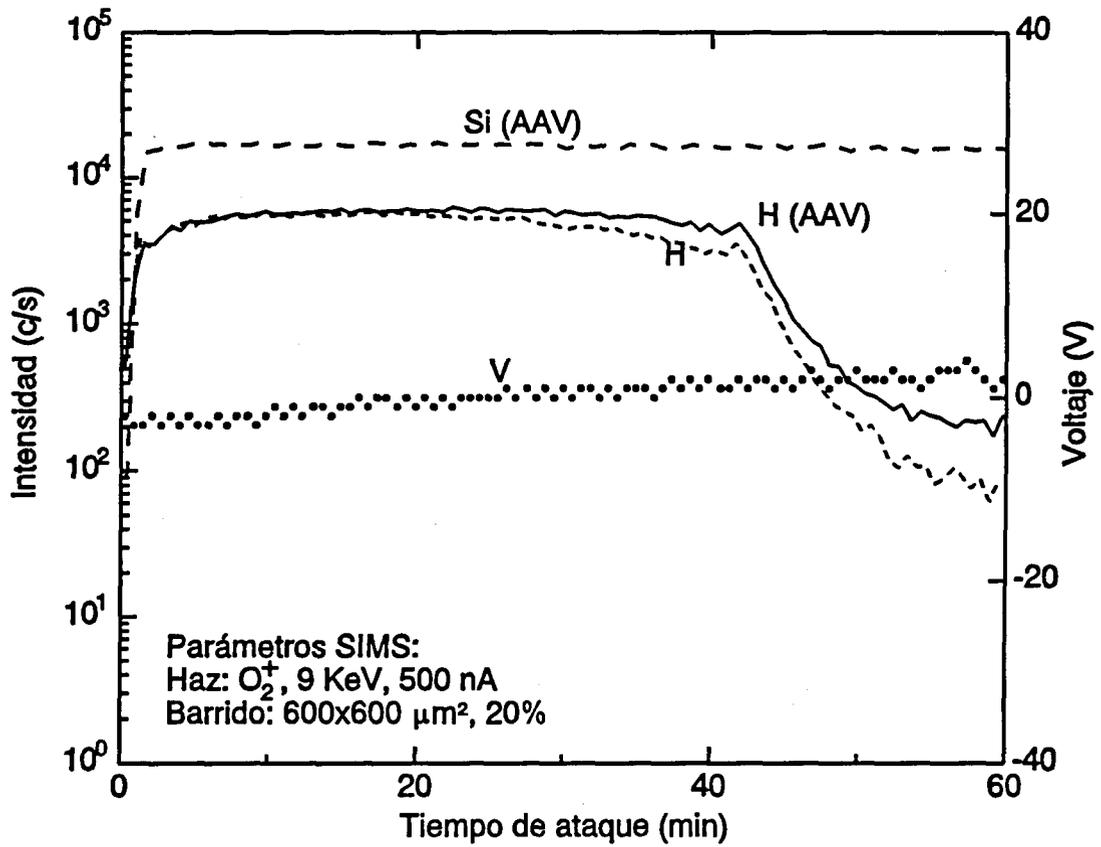


Figura 2.3 Perfil en profundidad de H y Si en una capa fina de a-Si:H. (→) $^1H^+$ con AAV, (←) $^1H^+$ con V fijo y (↔) $^{30}Si^+$ con AAV.

2.1 Método para el ajuste automático de voltaje en perfiles de SIMS.

El método ha sido aplicado en primer lugar al análisis de una capa de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), importante semiconductor para la industria electrónica, muy usado por sus numerosas aplicaciones y su bajo coste de fabricación. El SIMS puede dar información cuantitativa no solo de la concentración total de hidrógeno, sino también de la distribución en profundidad. En la figura 2.3 se muestra un perfil en profundidad de H y Si en una capa fina no dopada de a-Si:H de 0.3 μm de grueso depositada sobre Si dopado. $^1\text{H}^+$ se registra dos veces, una de ellas con ajuste automático de voltaje (AAV) y otra con voltaje fijo y optimizado después de 5 min de ataque. Los parámetros de SIMS son los siguientes: iones primarios de O_2^+ acelerados a 6 KeV con una intensidad de 500 nA, y area de rastreo de $600 \times 600 \mu\text{m}^2$ con una ventana electrónica del 20%. Los parámetros de AAV elegidos son: $a = 2 \text{ V}$, $b = 3 \text{ V}$, $\delta t = 0.1 \text{ s}$, $g = 0.2$ y $\epsilon = 1 \text{ V}$. Los resultados ponen de manifiesto la diferencia entre el canal con AAV y el de voltaje fijo. La señal de H con AAV se mantiene más alta y estable durante el análisis que la correspondiente con voltaje fijo. Se observa una variación del potencial a lo largo del perfil que en este caso puede venir motivado por la variación de la resistencia eléctrica de la capa. Las cargas positivas para ser evacuadas han de atravesar la capa y llegar hasta el soporte lo que provoca una caída de potencial entre la superficie y masa. Este efecto no se nota cuando la resistencia total es pequeña como ocurre en el caso de los conductores. El a-Si:H sin dopar es altamente resistivo y la resistencia eléctrica total es proporcional al grosor de la capa. En estos casos es de esperar una variación casi lineal del potencial con el grosor de la capa en acuerdo con lo que se observa.

La figura 2.4 muestra un perfil de $^1\text{H}^+$, $^{29}\text{Si}^+$ y $^{70}\text{Ge}^+$ medido en una capa fina de a-SiGe:H de 10 μm de espesor, depositada sobre Si dopado. Se han empleado dos canales para cada ión secundario, uno con AAV y otro con voltaje fijado. Ha sido necesario el uso del cañón de electrones para neutralizar la carga superficial en la zona atacada. Los parámetros de SIMS son: iones primarios de Ar^+ acelerados a 15 KeV con una intensidad de 500 nA, y area de rastreo de $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ con una ventana electrónica del 30%. Los parámetros de AAV son: $a = 2 \text{ V}$, $b = 3 \text{ V}$, $\delta t = 0.1 \text{ s}$, $g = 0.2$ y $\epsilon = 5 \text{ V}$ o 1 V . Al principio de perfil se ha tomado un valor relativamente alto de ϵ (5 V) para prevenir un corrimiento rápido del espectro de energía. A partir de 60 min. de ataque se fijo $\epsilon = 1 \text{ V}$.

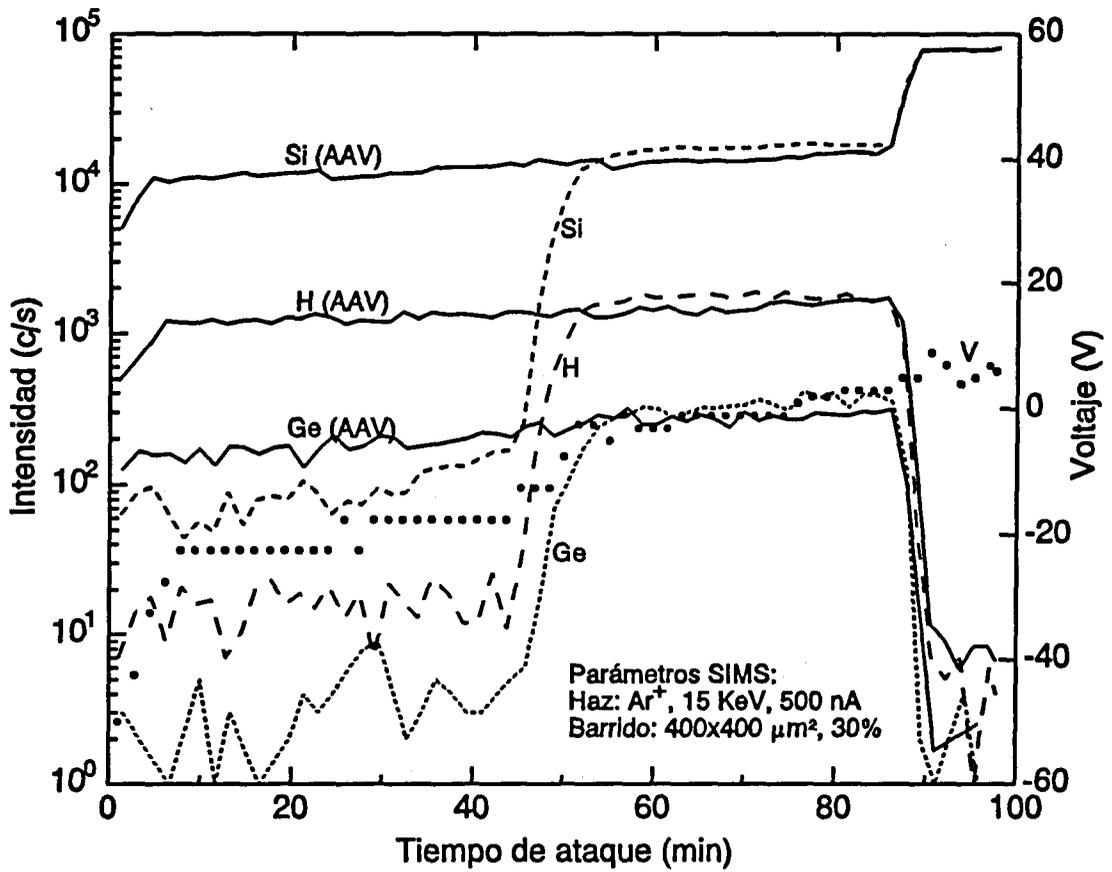


Figura 2.4 Perfil en profundidad de $^1\text{H}^+$, $^{29}\text{Si}^+$ y $^{70}\text{Ge}^+$ en una capa fina de a-SiGe. Líneas continuas: canales con AAV; líneas discontinuas: canales con voltage fijo.

2.1 Método para el ajuste automático de voltaje en perfiles de SIMS.

Se pueden observar evoluciones totalmente anómalas en los canales con voltaje constante, mientras que para los canales con AAV, las señales permanecen relativamente estables. En esta muestra los iones secundarios sufren fuertes corrimientos en su espectro de energía produciendo una gran reducción de las señales al principio del perfil, como vemos en la figura 2.4, el potencial aplicado por el ordenador ha variado desde -50 V a 0 V. La muestra se comporta como un aislante sobre todo al principio del perfil donde la compensación con electrones no es suficiente para reducir el potencial en la superficie a un voltaje de pocas unidades de voltio. Durante el perfil la resistencia de la capa que se erosiona varía, cambiando las condiciones de la compensación y la caída de potencial en la superficie. Sin ajuste dinámico de voltaje el perfil resulta gravemente distorsionado y no sería posible el análisis de esta muestra.

El análisis de obleas de Si implantadas es uno de los análisis más típicos de SIMS. En un perfil de implantación la conductividad del material puede cambiar varios ordenes de magnitud y ello podría hacer cambiar la posición del espectro de energía de los iones secundarios, por ello creemos conveniente estudiar el posible efecto que podría tener la aplicación del método en el perfil de una de estas muestras. Los resultados obtenidos en una oblea de Si implantada con N a 150 KeV (figura 2.5) no muestra una diferencia muy espectacular entre un canal con AAV y otro con voltaje fijo en la mayor parte del perfil de implantación, pero si puede observarse una diferencia en la cola de las señales. Esto podría explicarse pensando que la conductividad de la muestra, aunque varíe ordenes de magnitud, sigue siendo suficientemente elevada para no dejar que aparezca acumulación significativa de carga en la superficie y el potencial en superficie es relativamente estable, al menos hasta el máximo de la implantación. En la cola de la implantación el potencial en superficie muestra variaciones apreciables originadas probablemente por cambios importantes en la conductividad y posiblemente por efectos de matriz, por lo que las señales con voltaje fijo pierden sensibilidad y estabilidad.

El nitruro de silicio (Si_3N_4) es una aleación usada en la industria electrónica. Los resultados obtenidos en una capa fina de nitruro de silicio de 180 nm de gruesa depositada sobre Si dopado se muestran la figura 2.6. En el perfil se han registrado las señales de $^{29}\text{Si}^+$ y $^{28}\text{Si}_2^{14}\text{N}^+$ obtenidas bombardeando con O_2^+ a 12 keV, con una intensidad de 500

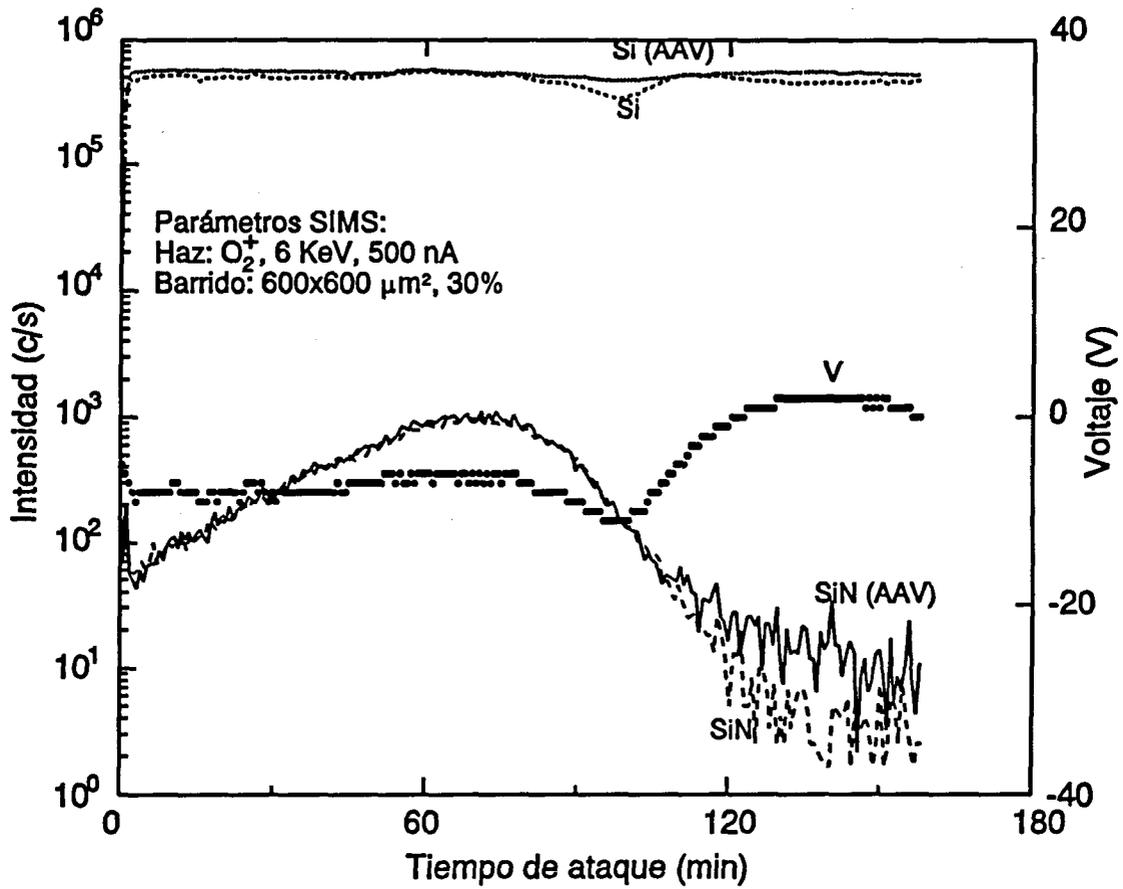


Figura 2.5 Perfil en una oblea de Si implantada con N. La señal del SiN^+ representa la distribución en profundidad del N.

2.1 Método para el ajuste automático de voltaje en perfiles de SIMS.

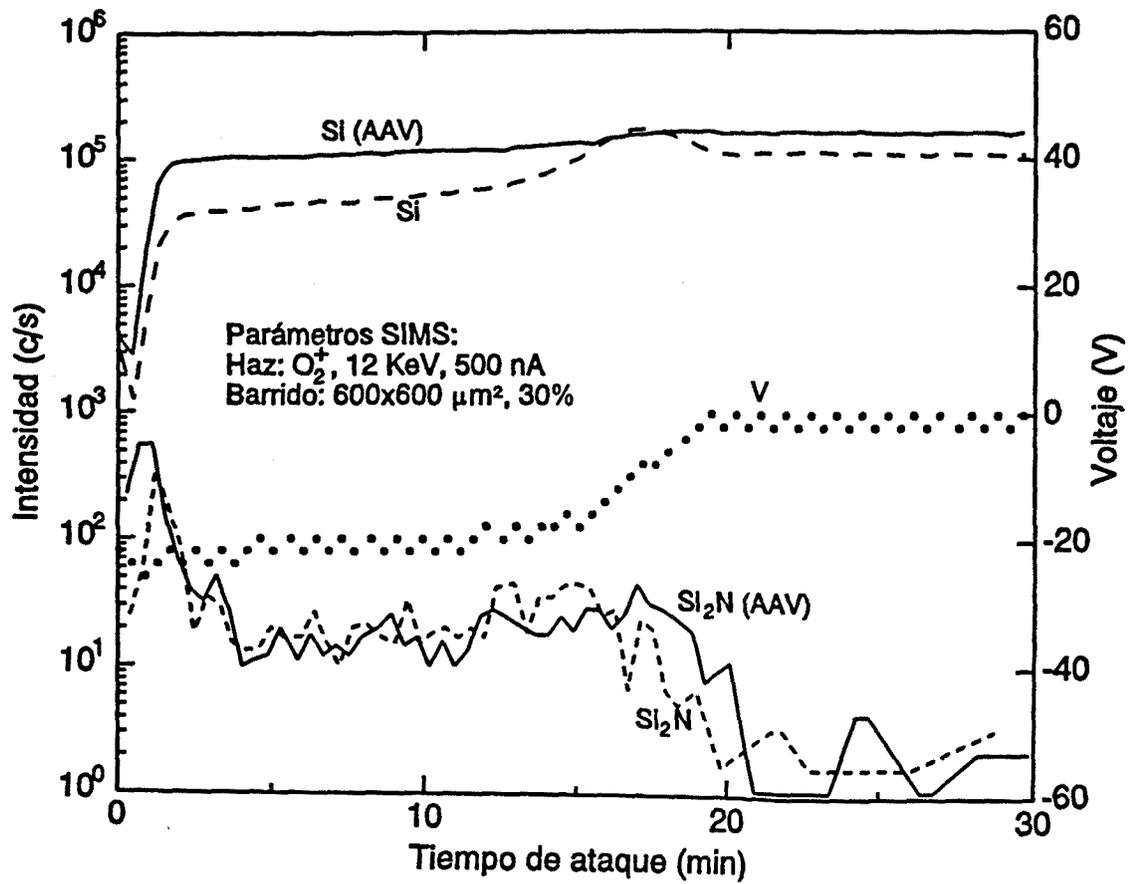


Figura 2.6 Perfil de $^{29}Si^+$ y $^{28}Si_2^{14}N^+$ en una capa fina de Si_3N_4 .

nA, sobre un área de $600 \times 600 \mu\text{m}^2$ y 30% de puerta electrónica. Los parámetros para el AAV son: $a = 2 \text{ V}$, $b = 3 \text{ V}$, $\delta t = 0.1 \text{ s}$, $g = 0.2$ y $\epsilon = 1 \text{ V}$. Las señales obtenidas con AAV permanecen más altas y estables que las de los mismos elementos con voltaje constante. En este perfil, vemos como la máxima variación del voltaje tiene lugar en la intercara mientras que en la capa se mantiene casi constante. Gracias a la compensación automática de voltaje la sensibilidad se mantiene constante en la capa y el sustrato. El que la señal de matriz $^{29}\text{Si}^+$ con AAV mantenga el mismo valor al entrar en el sustrato indica que los efectos de matriz en ambas zonas son similares y por tanto las señales son comparables.

Para asegurarnos de que el método descrito no introduce distorsiones en los perfiles reales, por ejemplo suavizando variaciones rápidas de concentración, hemos llevado a cabo un perfil en profundidad de una multicapa no periódica de Fe-Ni. Esta muestra es conductora y no necesita ajuste dinámico de voltaje, solo un valor fijo y optimizado al empezar la medición. En el perfil de la figura 2.7 se registra la intensidad de dos canales sintonizados para el mismo ión secundario $^{56}\text{Fe}^+$, uno de ellos con AAV y otro con valor de voltaje constante y optimizado. Se han usado iones Ar^+ a 6 keV para el haz primario con una intensidad de 400 nA, sobre un área de $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$ y 30% de puerta electrónica. Los parámetros para el AAV son: $a = 2 \text{ V}$, $b = 3 \text{ V}$, $\delta t = 0.2 \text{ s}$, $g = 0.2$ y $\epsilon = 1 \text{ V}$. Como puede verse, las dos intensidades coinciden casi perfectamente a lo largo de todo el perfil a pesar de las alternancias de las señales. Ello demuestra que la aplicación del método no distorsiona el perfil real y que la suposición de una dependencia lineal en el tiempo de $I_0(t)$ es suficiente aún cuando la intensidad sufre variaciones tan grandes como en este caso.

2.1 Método para el ajuste automático de voltaje en perfiles de SIMS.

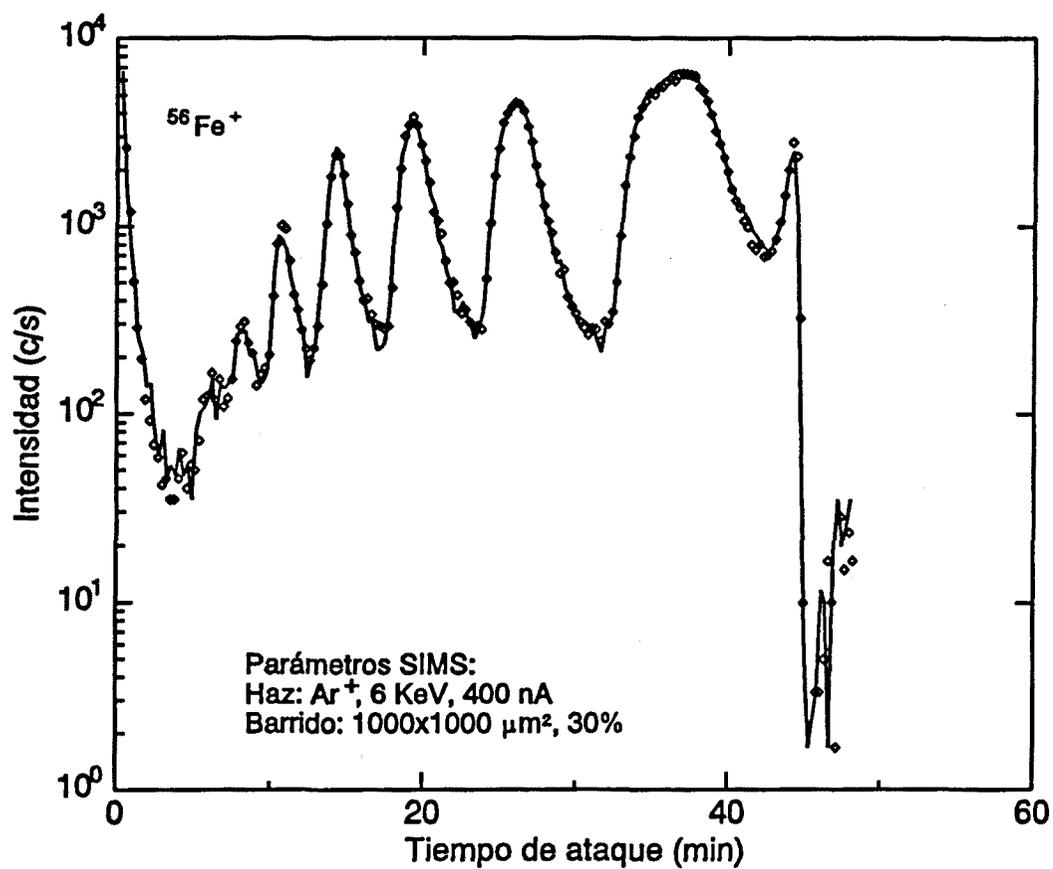


Figura 2.7 Perfil de $^{56}\text{Fe}^+$ en una multicapa de espesor variable de Fe-Ni. El canal con AAV (línea continua) y el de voltaje fijo (rombos) coinciden casi absolutamente.

2.2 Método para la determinación del ritmo de erosión en análisis en profundidad por erosión atómica

2.2.1 Introducción

Las técnicas analíticas de superficie combinadas con erosión atómica por haz de iones (también se usan en menor grado haces de neutros) permiten analizar en profundidad la composición química. Aunque los principios básicos de la erosión atómica se conocen relativamente bien (al menos para sistemas simples) [Benninghoven et al. (1987), Vickerman (1989_{a,b}), Hofer (1991), Behrisch y Wittmaack (1991), Wittmaack (1992)], la evaluación cuantitativa y detallada de los perfiles de erosión atómica está aún lejos de ser trivial. Un experimento de perfil por erosión atómica implica el erosionar una muestra con iones (o neutros), preferiblemente con energías entre 0.1 y 20 keV. El análisis se realiza detectando el flujo de iones secundarios (SIMS), el de partículas neutras (SNMS), o se mide la composición instantánea de la superficie mediante una técnica sensitiva, como por ejemplo, la Espectroscopía de Foto-electrones producidos por Absorción de Rayos-X (XPS), o la Espectroscopía de Electrones Auger (AES). Una de las tareas a realizar consiste entonces en interpretar estos "perfiles de ataque", es decir, señales en función del tiempo de ataque, en términos del deseado "perfil en profundidad", o sea, concentraciones atómicas en función de la profundidad.

El parámetro (ó función) clave a conocer para convertir el perfil de ataque en un perfil en profundidad, es el ritmo de erosión. Generalmente la calibración en profundidad se realiza determinando la profundidad total del cráter después del análisis, suponiendo que el ritmo de erosión se mantiene constante durante la medición, lo cual es erróneo en cierto grado puesto que el ritmo de erosión es en general una función de la composición y por tanto puede variar durante el perfil [Wittmaack (1982), Hofmann y Sanz (1984), Benninghoven et al. (1987), McPhail (1989), Wittmaack (1991), Dowsett y Clark (1992)]. El ritmo de erosión depende de la especie y energía de las partículas de ataque, su ángulo de incidencia y densidad de corriente, de la composición de la muestra, y de la orientación

2.2 Método para la determinación del ritmo de erosión en análisis en profundidad por erosión atómica.

cristalina. Es importante saber o determinar experimentalmente el ritmo de erosión en todas las capas transversales por las que atraviesa el perfil para luego comprimir o expandir convenientemente la escala de profundidad.

Los métodos más precisos utilizados hasta ahora consisten en medir la variable z in situ durante la erosión atómica, pero son métodos que en general requieren una instrumentación complicada. Las técnicas basadas en sensores ópticos y electromecánicos (por ejemplo, métodos interferométricos, fotométricos, elipsométricos, rayos-X, y microbalanzas de oscilador de cuarzo) necesitan una precisa calibración, preparación especial de las muestras, tienen relativamente poca resolución en profundidad y exactitud, o están restringidas a ciertos materiales.

Una de las técnicas interferométricas basada en la óptica láser que permite la medida in situ del ritmo de erosión durante el bombardeo iónico ha sido descrita por Kempf y Wagner (1984). Consiste en medir la diferencia de fase entre dos haces láser polarizados ortogonalmente reflejados en el área atacada y en un área no atacada. En el caso de una muestra opaca el cálculo del ritmo de erosión es relativamente sencillo, mientras que cuando la muestra es transparente la evaluación resulta más complicada por problemas de interferencias y los datos deben compararse con cálculos teóricos usando constantes ópticas conocidas.

Kirschner y Etzkorn (1984) utilizan una técnica denominada KARMA que se caracteriza por su habilidad para proporcionar simultáneamente información diferencial e información integral respecto de la profundidad. Esto se consigue con un haz de electrones impactando sobre la superficie con la suficiente energía (hasta 10 keV), lo que genera electrones Auger y rayos-X con la diferencia de que los electrones Auger escapan solo de una capa muy superficial sin pérdida de energía, mientras que para los rayos-X, el recorrido medio libre es mucho mayor. Por tanto, los rayos-X característicos contienen información promediada en una profundidad relativamente grande mientras que los electrones Auger dan información de una zona muy superficial, es decir, información diferencial. El tratamiento de la información conjunta de ambas señales permite establecer una escala en profundidad de los perfiles.

Zalm et al. (1989), describen un método para la calibración en profundidad basado

en la implantación de capas que sirven de marcaje con respecto a la profundidad.

Voigtmann y Moldenhauer (1988), sugieren una nueva técnica para determinar el ritmo de erosión, basada en modificar el barrido del haz para obtener un cráter escalonado con densidades de corriente proporcionales a la amplitud del barrido. A partir de los incrementos de z y de la amplitud se calcula el ritmo de erosión medio en cada intervalo. En este método los intervalos de amplitud han de ser como mínimo el tamaño del haz, y por tanto se necesitan áreas de barrido grandes para obtener suficientes puntos de medida y suficiente resolución en profundidad.

En este trabajo presentamos un práctico método experimental para evaluar el ritmo de erosión como función de la profundidad en cualquier estructura de capas (homogéneas lateralmente) sin limitación en cuanto al tipo de material empleado, requiriendo solo instrumentación rutinaria. Los primeros resultados en dos muestras inhomogéneas ilustran la aplicabilidad y capacidad del método. El ritmo de erosión se determina en un experimento aparte del propio perfil de análisis en cuestión por lo que se eliminan posibles interferencias producidas por haces electrónicos o luminosos ajenos al perfil analítico como podría ocurrir en el caso de las técnicas interferométricas o de KARMA.

La evaluación del ritmo de erosión como función de la profundidad es importante no solo para la calibración en profundidad sino también como un análisis estructural en sí mismo, particularmente útil en análisis de capas superficiales y de intercaras donde la velocidad de erosión y la anchura de las regiones implicadas pueden ser una valiosa información.

2.2.2 Descripción del método

La relación entre el tiempo total de ataque y la profundidad del cráter en un perfil en profundidad viene dada por la expresión:

2.2 Método para la determinación del ritmo de erosión en análisis en profundidad por erosión atómica.

$$z = \int_0^T \dot{z}(t) dt \quad (2.17)$$

donde \dot{z} es el ritmo de erosión, función del tiempo de ataque t . En el caso más simple, es decir, cuando \dot{z} es constante, su valor se puede deducir midiendo la profundidad del cráter después de la erosión atómica. Cuando el ritmo de erosión varía, éste puede evaluarse realizando un gran número de cráteres erosionados con una densidad de corriente constante durante diferentes tiempos, sin embargo, este método puede ser muy arduo y poco práctico. Nuestro método se basa en la idea de que es equivalente usar una densidad de corriente de iones constante durante diferentes tiempos que usar diferente densidad de corriente durante el mismo tiempo. Esto se comprende si tenemos en cuenta que la profundidad alcanzada por la erosión atómica en un determinado punto depende solo de la dosis total de partículas primarias por unidad de área, $j t$, que han incidido en ese punto, y no del ritmo, j , al que han llegado dichas partículas (esta afirmación se cumple incluso cuando la densidad de iones primarios es una función del tiempo).

El ritmo de erosión se determina en un experimento separado del propio perfil de análisis de concentración en profundidad usando un cráter especial erosionado con un haz de iones con una dependencia lateral de la densidad de corriente $j(x)$ conocida (caso a), y midiendo la forma del cráter mediante una técnica de perfilometría de superficies. Cuando no se conoce exactamente $j(x)$ puede usarse una muestra de referencia en la forma que describiremos más adelante (caso b).

a) Usando $j(x)$ conocida

En la figura 2.8 se representa esquemáticamente el perfil de la superficie de un cráter erosionado sobre una muestra después de un tiempo de ataque T , $z(x, T)$, al que llamaremos simplemente cráter para distinguirlo del cráter realizado en el perfil de análisis.

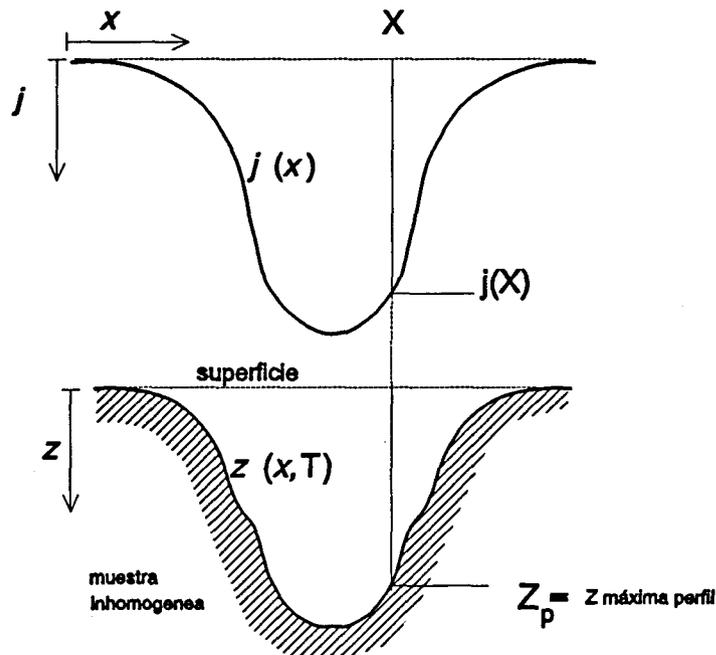


Figura 2.8 Representación esquemática de la superficie del cráter después de un tiempo de ataque T , y la dependencia lateral de la densidad de corriente $j(x)$.

En la misma figura está representada la densidad de corriente $j(x)$ con la que se ha realizado la erosión.

Una vez que disponemos de las funciones $z = z(x, T)$, medida con el perfilómetro de superficie, y $j(x)$, conocida inicialmente, resulta relativamente fácil expresar la variable x en función de j con lo que tendremos la función $x(j)$ y podremos expresar la profundidad también como una función de j :

$$z = z(j, T). \quad (2.18)$$

Esta función es bivaluada, dando un valor para cada una de las pendientes del cráter.

Puesto que el cráter alcanza, en algún punto, mayor o igual profundidad que el perfil de análisis (condición necesaria para poder calibrar todo el perfil de ataque), existe un valor de x , X , donde el cráter alcanza el mismo valor Z_p que la profundidad total en el

perfil de análisis (Fig. 2.8):

$$z(x=X,T) = Z_p \quad (2.19)$$

Existe una relación importante que se cumple en el punto (X, Z_p) : puesto que la profundidad en el cráter y en el perfil en ese punto es la misma (Z_p), la dosis total de partículas que han incidido por unidad de área en ese punto en uno y otro cráter han de ser iguales. La dosis total de partículas es proporcional al tiempo y la densidad de corriente, y por tanto se cumple que,

$$j(X) T = J_p T_p \quad (2.20)$$

Donde J_p es la densidad de corriente aplicada en el perfil de análisis y T_p el tiempo total de duración del mismo. Para valores de z inferiores a Z_p tenemos que

$$J_p t = j T \quad (2.21)$$

Donde t es el tiempo de erosión transcurrido en el perfil de análisis para alcanzar una profundidad z igual a la que es alcanzada en el cráter en el tiempo T con una densidad de corriente j .

La expresión (2.21) nos permite establecer una relación entre el tiempo del perfil de análisis y la densidad de corriente empleada en el cráter a profundidades iguales, por lo que la dependencia de la profundidad con j que tenemos según la expresión (2.18) se puede cambiar a dependencia con el tiempo del perfil substituyendo (2.21) en (2.18):

$$z(t) = z(t J_p/T, T) = z(t j(X)/T_p, T) \quad (2.22)$$

Esta expresión nos permite evaluar la profundidad en el perfil de análisis en función del tiempo por lo que nos da directamente la calibración en profundidad sin necesidad de aplicar la integral (2.17). El ritmo de erosión en el perfil puede evaluarse como

$$\dot{z} = \frac{\partial z}{\partial t} = \frac{\partial z}{\partial j} \frac{\partial j}{\partial t} = \frac{\partial z}{\partial j} \frac{j(X)}{T_p} = \frac{\partial z}{\partial j} \frac{J_p}{T} \quad (2.23)$$

Como la función z la tenemos medida para el tiempo total T , las derivadas parciales son en este caso derivadas totales:

$$\dot{z} = \frac{dz}{dt} = \frac{dz(j,T)}{dj} \frac{j(X)}{T_p} = \frac{dz(j,T)}{dj} \frac{J_p}{T} \quad (2.24)$$

Puesto que obtenemos dos valores de cada una de las funciones z y \dot{z} correspondientes a cada una de las pendientes del cráter, podemos dar un resultado final más exacto promediando ambos valores.

En aquellos casos en los que nos interesa conocer el ritmo de erosión como un análisis estructural y no para calibrar un perfil determinado en profundidad, no es importante el conocer la dependencia de la profundidad con el tiempo de ataque, sino simplemente la dependencia del ritmo de erosión con la profundidad. En estos casos el cálculo se puede simplificar expresando la profundidad en función de x , $z = z(x,T)$, tal como se obtiene del perfilómetro de superficies. El ritmo de erosión, \dot{z} , puede expresarse como

$$\dot{z} = \frac{dz(x,T)/dx}{dj(x)/dx} \frac{j(X)}{T_p} = \frac{dz(x,T)/dx}{dj(x)/dx} \frac{J_p}{T} \quad (2.25)$$

Por tanto, cuando $j(x)$ es conocida, el ritmo de erosión en el perfil de análisis puede evaluarse a cualquier profundidad a partir de las derivadas con respecto a x de $z = z(x,T)$ y $j(x)$ en el cráter. Generalmente el perfilómetro da los valores de la profundidad a

intervalos de x iguales pudiéndose poner esta variable en función de un índice de valor entero ($x = \Delta x \cdot i$; $i = 1, 2, 3, \dots, n$) lo que puede simplificar algunos de los cálculos.

Medir exactamente $j(x)$ puede ser difícil y normalmente se requieren modificaciones instrumentales. En este párrafo sugerimos un procedimiento para conseguir una densidad de corriente conocida útil para la determinación del ritmo de erosión. En los análisis mediante perfiles en profundidad generalmente se aplica al haz primario un movimiento de rastreo con la finalidad de producir un cráter con el fondo plano. El barrido o rastreo se realiza aplicando una tensión periódica en forma de diente de sierra a unos deflectores colocados en direcciones x e y . Podemos modificar el sistema de rastreo de forma tal que a los deflectores correspondientes a una dirección, por ejemplo la x , se les aplique una tensión periódica con otra forma distinta y obtener por tanto un cráter que no tendrá el fondo plano. Se recomienda que esta dirección corresponda a la frecuencia de oscilación más alta. La densidad de corriente promediada en el tiempo como función de la amplitud es inversamente proporcional a la velocidad del haz la cual puede ser calculada a partir de la función de voltaje aplicada a los deflectores. Para conocer exactamente la dependencia lateral exacta de la densidad de corriente es necesario tener en cuenta el efecto del foco del haz cerca de los bordes del cráter y conocer exactamente el voltaje que se aplica a los deflectores como función del tiempo. El cráter producido en estas condiciones en una muestra homogénea es una réplica de la densidad de corriente en cada punto y por tanto puede ser un método empírico para determinar la dependencia lateral de la densidad de corriente conseguida con la modificación realizada en barrido del haz. Una buena forma de la dependencia lateral de la densidad de corriente puede ser en forma de cuña o bisel, es decir, la que produce un cráter con pendiente constante en una muestra homogénea.

b) Usando una muestra de referencia

A fin de eludir la medición directa o el cálculo de $j(x)$, proponemos una estrategia mediante la cual solo se necesita un instrumento que disponga de barrido lineal del haz. Para ello se realiza un barrido lineal con el haz relativamente enfocado (dependencia lateral

de la densidad de corriente de forma aproximadamente gaussiana) perpendicular a la unión entre la muestra a medir y una muestra homogénea usada como referencia, tal como se esquematiza en la figura 2.9. Este procedimiento nos permite asegurar que los dos cráteres están producidos en idénticas condiciones, en particular la dependencia lateral de la densidad de corriente será la misma. Cada uno de los cráteres se mide mediante perfilometría de superficies perpendicularmente a la línea del barrido los cuales expresamos como $z(x,T)$ en la muestra inhomogénea y $z_H(x,T)$ en la homogénea y están representados en la figura 2.10.

A partir de la expresión (2.25), el ritmo de erosión relativo en el cráter lo podemos evaluar como $\dot{z}_r = \dot{z}/\dot{z}_H$. Mediante un cambio de variables podemos expresar z en función de z_H , ya que a cada x le corresponde una z y una z_H , con lo cual se evita tener que expresar funciones que dependen de j , y el ritmo de erosión relativo viene dado por:

$$\dot{z}_r = \frac{dz(z_H, T)}{dz_H} \quad (2.26)$$

En la posición X durante el tiempo T ha caído la misma dosis con $j(X)$ por unidad de área que en el perfil con J_p en el tiempo T_p . En ese punto la profundidad en la muestra homogénea alcanza el valor Z_H , por lo que en el cráter el ritmo de erosión en la homogénea en la posición X es Z_H/T . Si la densidad de corriente fuese J_p , que es la empleada en el perfil, el ritmo de erosión en la homogénea sería $(Z_H/T)(J_p/j(X))$ que en virtud de (2,20) se reduce a

$$\dot{z}_H = Z_H/T_p. \quad (2.27)$$

El valor numérico del ritmo de erosión en la homogénea podría también conocerse mediante tablas que incluyan este dato o mediante un experimento independiente. La expresión (2.27) nos permite establecer la conversión de la variable z_H a variable tiempo ya que $\dot{z}_H = dz_H/dt$, lo que implica que

2.2 Método para la determinación del ritmo de erosión en análisis en profundidad por erosión atómica.

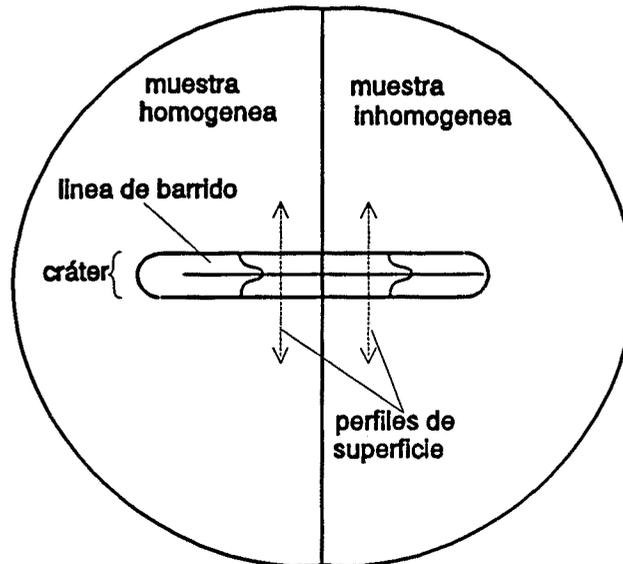


Figura 2.9 Diagrama de la disposición del barrido lineal y perfiles de superficie para la determinación del ritmo de erosión relativo.

$$t = T_p / Z_H \cdot z_H \quad (2.28)$$

El ritmo de erosión en el perfil será entonces:

$$\dot{z} = \frac{dz(z_H, T)}{dz_H} \frac{Z_H}{T_p} \quad (2.29)$$

\dot{z} también puede ser evaluado utilizando las dependencias con la variable x y sus derivadas:

$$\dot{z} = \frac{dz(x, T)/dx}{dz_H(x)/dx} \frac{Z_H}{T_p} \quad (2.30)$$

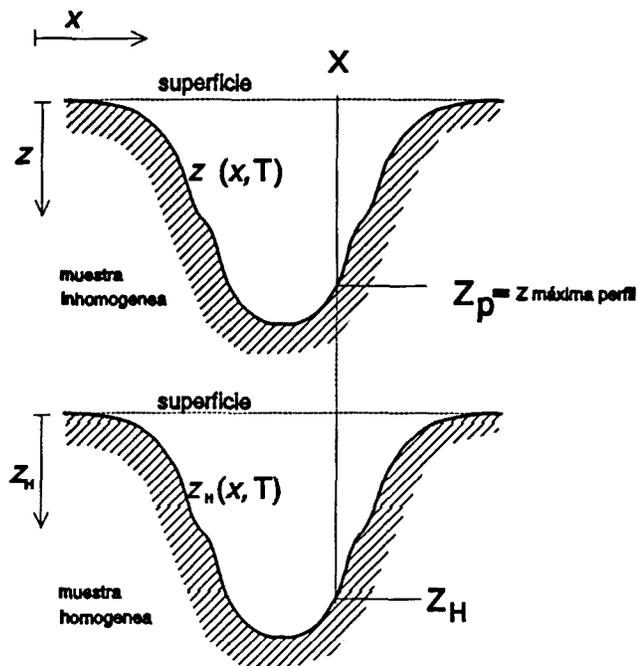


Figura 2.10 Representación esquemática de la superficie del cráter después de un tiempo de ataque T , en la muestra homogénea y en la muestra inhomogénea.

c) Condiciones de aplicación

En la práctica, las funciones z y \dot{z} son discretas, por lo que las integrales se han de aproximar por sumatorios y las derivadas por cocientes. Por el mismo motivo, nos encontraremos a veces que el valor de una de las funciones que nos interesa conocer en un punto determinado deberá obtenerse como extrapolación de los puntos adyacentes donde la función está definida, con el consiguiente aumento en el número de cálculos. Con respecto al problema de evaluar una derivada cuando se tratan funciones discretas, pueden encontrarse soluciones mejores que el simple cociente de incrementos. Una de estos métodos es la aproximación de un intervalo de la curva mediante un polinomio de un cierto grado, la derivada se calcula como la derivada exacta del polinomio. Estos temas pueden encontrarse en tratados de cálculo numérico por lo que aquí no nos extenderemos en ello.

2.2 Método para la determinación del ritmo de erosión en análisis en profundidad por erosión atómica.

Expresar las funciones en términos de la variable x para la evaluación del ritmo de erosión conduce fácilmente a la determinación del ritmo de erosión en función de la profundidad. Este procedimiento es adecuado para el análisis estructural, pues permite determinar directamente parámetros estructurales como el rendimiento de erosión atómica o el rendimiento volúmico en función de la profundidad, independientemente de un perfil de análisis determinado. El cálculo de los resultados es relativamente cómodo pues las derivadas y dependencias están expresadas respecto a la variable x tal como se obtienen los valores en el perfilómetro de superficies. Para la calibración de la escala de profundidad este procedimiento, por el contrario, es algo incómodo. Para este objetivo es más recomendado utilizar (2.24) junto con (2.21) que permite expresar el ritmo de erosión en función del tiempo en el perfil de análisis con lo que la calibración en escala de profundidad resulta directa. El cálculo se centra principalmente en el cambio de variable de x a j (o z_H) y el resultado está determinado por las condiciones del perfil de análisis (J_p , T_p y Z_p). Ambos procedimientos son matemáticamente equivalentes, pero la selección más adecuada para cada caso nos permitirá llegar al resultado deseado con un menor número de cálculos y por tanto reduciendo la propagación de errores a través de los mismos.

Para medir el ritmo de erosión en una zona muy superficial es necesario realizar una implantación homogénea con partículas incidentes sobre la muestra homogénea previamente a la realización del experimento. Después de esto, la profundidad del cráter en la muestra homogénea será proporcional a la densidad de corriente y el ritmo de erosión se podrá determinar con más exactitud en esta zona.

En los análisis en profundidad por erosión atómica, la rugosidad del fondo del cráter, el foco del haz primario y la mezcla atómica producida por la implantación de las especies primarias, determinan los límites de la resolución en profundidad. El último efecto es inherente al análisis mediante perfiles en profundidad y también está presente en cualquier método para la determinación del ritmo de erosión. Sin embargo, ni la rugosidad del cráter ni el foco del haz están involucrados en la determinación del ritmo de erosión usando nuestro método. La resolución en la medida del ritmo de erosión depende en primer lugar de la resolución en la medición del perfil de los cráteres, y en segundo lugar de la estabilidad del haz primario durante la erosión del cráter. En principio interesa que la

muestra homogénea escogida tenga un ritmo de erosión relativamente rápido para medir su cráter con más exactitud. Todo lo explicado se basa en que partimos de una superficie idealmente plana, lo cual no está garantizado en general y deberá comprobarse en cada caso. No obstante, el método sigue siendo válido si medimos la curvatura inicial de la superficie y tenemos en cuenta solo la diferencia con el cráter final.

No hay un límite teórico para la profundidad máxima que se puede analizar, aunque en la práctica, las distancias involucradas normalmente son del orden del micrómetro, profundidades que pueden obtenerse en un tiempo razonable con intensidades de corriente primaria del orden del microamperio.

d) Aplicación a la determinación del rendimiento de erosión atómica

Las variaciones del ritmo de erosión a lo largo de un perfil en profundidad, fijadas las condiciones de ataque, reflejan cambios en la composición y también en la estructura del material. Gracias a esta característica, la determinación del ritmo de erosión puede ser útil como un análisis de estructura. Pero en este caso resulta más interesante el *rendimiento de erosión atómica* porque éste no depende de la corriente iónica primaria ni de la densidad atómica. El rendimiento de erosión atómica, Y , se define como el número de átomos erosionados por cada ión incidente, y está relacionado con el ritmo de erosión como:

$$z = Y \cdot j / e \cdot N, \quad (2.31)$$

donde j es la densidad de corriente primaria, e la carga del electrón y N la densidad atómica del blanco. En el caso a) su valor se puede obtener como

$$Y = \frac{dz(j, T)}{dj} \frac{eN}{T} \quad (2.32)$$

2.2 Método para la determinación del ritmo de erosión en análisis en profundidad por erosión atómica.

o bien

$$Y = \frac{dz(x, T)/dx}{dj(x)/dx} \frac{eN}{T} \quad (2.33)$$

y en el caso b) como

$$Y = \frac{dz(z_H, T)}{dz_H} \frac{N}{N_H} Y_H \quad (2.34)$$

o bien

$$Y = \frac{dz(x, T)/dx}{dz_H(x)/dx} \frac{N}{N_H} Y_H \quad (2.35)$$

Como N puede ser una función de la profundidad no fácilmente conocida, el método propuesto permite la determinación de la razón Y/N, parámetro característico del material que representa el volumen erosionado por partícula incidente.

2.2.3 Aplicación del método en el ataque inclinado

Es muy usual en los análisis en profundidad por erosión atómica realizar el ataque con incidencia oblicua de las partículas atacantes. Existen varias razones físicas por las que resulta útil el ataque inclinado. Una de ellas es la mejora de la resolución en profundidad en la determinación de los componentes de la muestra. Esto es debido a que los iones de ataque al entrar en el material quedan implantados a una menor distancia de la superficie

siguiendo aproximadamente la ley del coseno, y por tanto la zona de mezcla de átomos es menos profunda, por otro lado, la energía que transporta el ión se deposita más cerca de la superficie y por tanto llega una mayor parte de la misma a los átomos superficiales que son los que se emiten aumentando de forma bastante sensible el rendimiento de erosión atómica. Otra razón por la que a veces se emplea el ataque inclinado es para evitar efectos de rugosidad inducidos por el bombardeo que podrían ocurrir con incidencia normal, aunque esto no es un efecto general, y de hecho a veces ocurre lo contrario.

La predicción de como cambia el ritmo de erosión al cambiar el ángulo puede ser un problema teórico complejo y por tanto difícil de evaluar. Por ello es importante disponer de un método instrumental para determinar el ritmo de erosión de ataque inclinado de una manera experimental. La deducción de las formulas aplicadas para la determinación del ritmo de erosión se ha realizado suponiendo una incidencia normal de los iones de ataque. En este apartado generalizamos el método al caso de ataque con incidencia oblicua.

El problema queda resuelto de forma trivial si tenemos la precaución de realizar el experimento con la disposición adecuada, la indicada en la figura 2.11. El eje del haz debe estar situado en el plano yz , siendo x la misma coordenada que la empleada en las formulas, es decir, la dirección a lo largo de la cual tenemos definida $j(x)$ en el caso a), o bien, la dirección perpendicular a la línea de barrido en el caso b). En el caso a) solo habremos de tener en cuenta que la densidad de corriente disminuye según la ley del coseno puesto que el mismo haz incide sobre una superficie mayor que en incidencia normal. Basta pues substituir en las formulas $j(x)$ por

$$j'(x) = j(x)\cos\alpha \quad (2.36)$$

siendo α el ángulo de incidencia respecto de la normal. En el caso b) no es necesaria ninguna corrección ya que en (2.29) ó (2.30) no interviene explícitamente la densidad de corriente por lo que puede aplicarse tal y como ya esta definida.

2.2 Método para la determinación del ritmo de erosión en análisis en profundidad por erosión atómica.

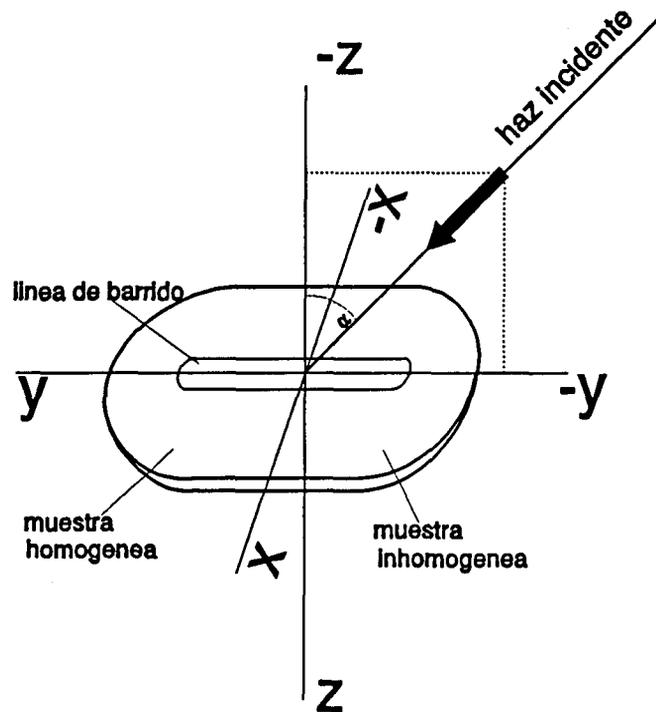


Figura 2.11 Disposición de la muestra y del haz para la determinación del ritmo de erosión en caso de incidencia oblicua.

2.2.4 Corrección de los perfiles de ataque

2.2.4.1 Cambio a escala de profundidad

Las ecuaciones (2.24) y (2.29) nos dan directamente la conversión para pasar de un perfil en tiempo de ataque, como se suele obtener directamente del experimento, a un perfil en profundidad, físicamente más representativo. Cuando queremos realizar esta operación en aquellos casos donde partimos de conocer el ritmo de erosión en función de la profundidad y no del tiempo, podemos resolver la ecuación (2.17) de forma iterativa aplicando incrementos cortos de tiempo:

$$\Delta z = \dot{z} \Delta t \quad (2.37)$$

Cada valor de z se calcula sumando al último valor el nuevo incremento calculado. El tiempo en cada momento se calcula como $n \cdot \Delta t$, siendo n el número de iteraciones. El proceso acaba cuando $n \cdot \Delta t$ es igual al tiempo total de erosión. Normalmente los intervalos de tiempo vendrán fijados por los intervalos de tiempo de medida en el perfil de análisis. Con cada nuevo valor de z se obtiene el correspondiente valor de z para la próxima iteración. Cuando, por algún motivo, no se conoce con precisión alguno de los parámetros T , T_p , X , $j(X)$, J_p ó Z_H , necesarios para evaluar el valor absoluto del ritmo de erosión, este puede incluir una constante arbitraria en (2.37), y ajustarla de forma que la profundidad total calculada en la última iteración coincida con la profundidad total del perfil de análisis (Z_p).

2.2.4.2 Corrección de la señal

En algunas técnicas de análisis la intensidad de las señales que se detectan dependen del rendimiento de erosión atómica. En estos casos, además de la conversión de tiempo a profundidad en los perfiles obtenidos por estas técnicas debe también realizarse la corrección de las señales a fin de tener un perfil más cuantitativo. En SIMS, por ejemplo, la intensidad de los iones secundarios es proporcional, entre otras cosas, al rendimiento de erosión, o bien al rendimiento de erosión volúmico. Aplicando el método presentado en la práctica, resulta más fácil evaluar el rendimiento volúmico ya que este es proporcional al ritmo de erosión, como se indicó en el apartado 2.2.3, lo cual no es un inconveniente ya que este parámetro incluye la densidad del material, y esta puede variar con la profundidad.

Un perfil de SIMS lo podemos corregir dividiendo las señales por el ritmo de erosión en cada punto, lo cual nos proporcionará un perfil de señales independientes del ritmo de erosión y por tanto un análisis más cuantitativo. Finalmente las señales del perfil se pueden normalizar al mismo número de cuentas totales o al contenido total del elemento en la muestra.

2.2.5. Aplicaciones del método

2.2.5.1 Experimental

Los cráteres erosionados para la determinación del ritmo de erosión fueron realizados usando el cañón iónico instalado en la micro-sonda iónica Atomika A-DIDA 3000-30. Se ha aplicado el método descrito en el apartado 2.2.2 b), para lo cual se realizó un barrido lineal de unos 2 mm de largo perpendicular a la unión de la muestra a analizar y una oblea de silicio usada como referencia. Como iones de bombardeo se han usado iones O_2^+ y Ar^+ acelerados a energías de hasta 8 keV. Para la medición de los cráteres se ha usado un perfilómetro de superficies DEKTAK 3030. Los datos son enviados a un ordenador personal IBM PS2 donde se realizan los cálculos matemáticos y la representación gráfica de los resultados finales. Antes del cálculo numérico es necesario centrar las curvas de ambos cráteres con respecto a la dirección x ya que esta variable ha de ser la misma en ambos. Con esta operación se compensan posibles errores de alineación entre la muestra a medir y la de referencia.

En los resultados que se presentan, el cálculo del ritmo de erosión se ha realizado tomando las funciones dependientes de x según la ecuación (2.30). Las derivadas parciales se calculan mediante regresión lineal de los puntos contenidos en intervalos de profundidad cortos Δz . Para cada valor de z se obtienen dos valores del ritmo de erosión provenientes de las dos pendientes que forman cada cráter. El resultado final para cada punto se da como el promedio de estos dos valores. En este trabajo presentamos dos primeros análisis para ilustrar el método, sin embargo, es deseable un mayor número de experimentos para obtener una evaluación más completa del alcance del método y de los márgenes de resolución que se pueden alcanzar.

2.2.5.2 Resultados

Hemos aplicado el método para analizar dos muestras de diferente naturaleza a fin de demostrar su aplicabilidad. La primera muestra consiste en una capa fina de carbono amorfo hidrogenado depositada sobre silicio. Seguidamente se analiza una oblea de silicio implantada con alta dosis de nitrógeno, de la que se muestra, además del ritmo de erosión relativo en función del tiempo, el perfil correspondiente de N obtenido mediante SIMS y el perfil de la concentración al aplicar la conversión a escala de profundidad y de señal.

El cráter para la determinación del ritmo de erosión relativo en la capa fina de a-C:H se ha realizado bombardeando con iones Ar^+ acelerados a 8 keV bajo incidencia normal. Los perfiles centrados y el ritmo de erosión relativo se muestran en la figura 2.12. El cráter atraviesa todo el grosor de la capa y penetra una cierta profundidad en el sustrato. La intercara capa/sustrato se ve claramente mostrando un menor ritmo de erosión en la capa de a-C:H que en el sustrato de Si, manteniéndose el valor muy constante en cada una de ambas zonas. El ritmo de erosión más bajo en la capa de a-C:H podría estar relacionado con la estructura más compacta y de enlaces más fuertes que los que forman el sustrato. Sin embargo, hemos comprobado que la relación entre los valores del ritmo de erosión en la capa y en el sustrato se invierte cuando se usan iones O_2^+ para atacar lo que indica que en este caso predominan los efectos de ataque químico [Benninghoven et al. (1987), Wittmaack (1992)] inducidos por el oxígeno. Estas observaciones revelan como el ritmo de erosión tiene una fuerte dependencia con la especie usada para la erosión atómica.

La figura 2.13 muestra el ritmo de erosión relativo obtenido en la oblea de silicio implantada con N bombardeando con O_2^+ a 6 keV bajo incidencia normal. El ritmo de erosión relativo varía apreciablemente con la profundidad presentando un máximo alrededor de $0.4 \mu\text{m}$, que corresponde al máximo de concentración de la implantación de N. El perfil en profundidad obtenido por SIMS representado en la figura 2.5 corresponde a esta muestra. El resultado demuestra que es necesario realizar la calibración en profundidad en muestras implantadas con alta dosis a fin de obtener el perfil de la concentración en función de la profundidad real. Kempf y Wagner (1984) también encontraron variaciones en el

2.2 Método para la determinación del ritmo de erosión en análisis en profundidad por erosión atómica.

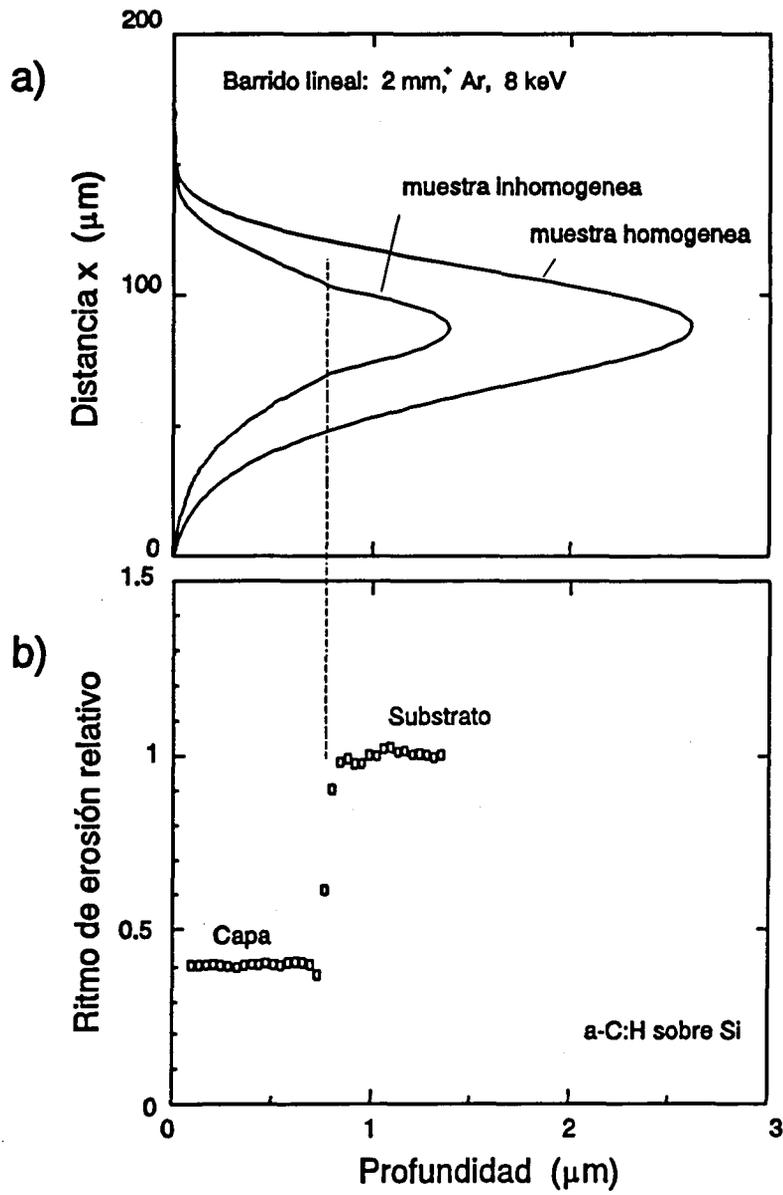


Figura 2.12 Perfiles centrados (a) y el ritmo de erosión relativo resultante (b) en una capa fina de a-C:H.

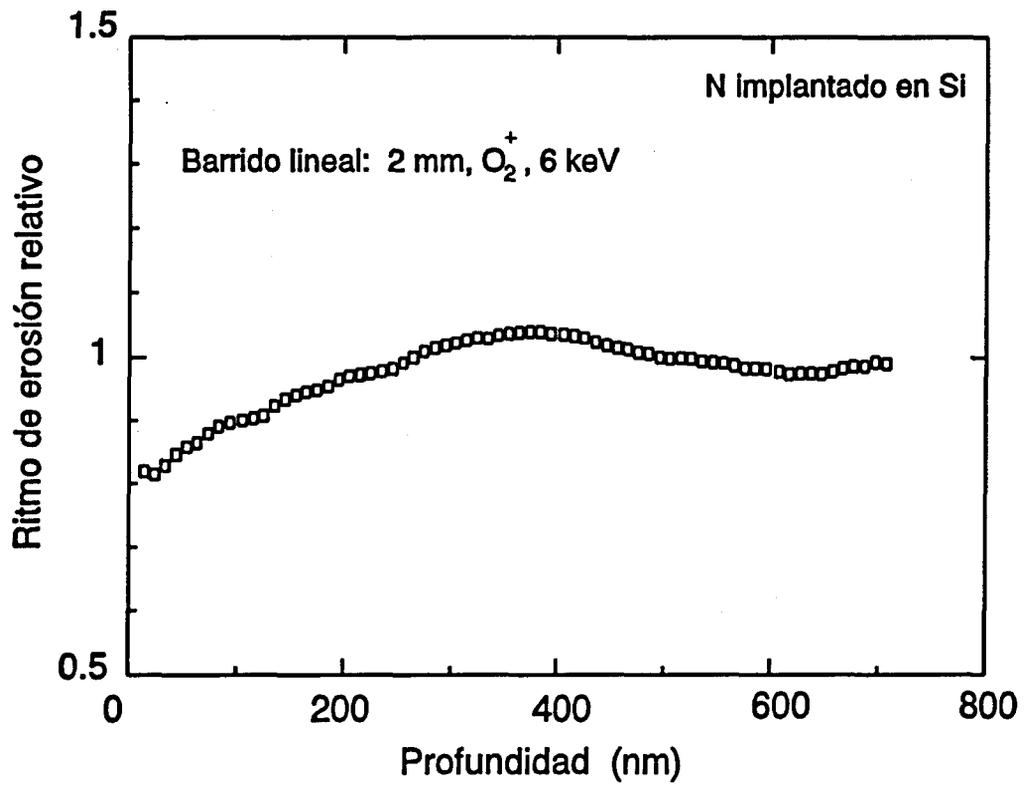


Figura 2.13 Ritmo de erosión relativo en una oblea de Si implantada con alta dosis de N.

2.2 Método para la determinación del ritmo de erosión en análisis en profundidad por erosión atómica.

ritmo de erosión de hasta un 30% en una oblea de Si implantada con boro, mediante un método basado en interferometría con láser.

Los efectos que probablemente producen cambios en el ritmo de erosión en muestras implantadas estarían relacionados con la distorsión de la red causada por la implantación y también a efectos de segregación o recombinación química de los átomos que dependen de la estequiometría entre la sustancia implantada y el substrato, como puede ser la formación de nitruro de silicio, en el caso presentado, efectos que pueden activarse considerablemente cuando las muestras son sometidas a tratamientos térmicos [Romano et al. (1991)].

En la figura 2.14 se presenta el perfil de implantación anterior calibrado en profundidad y con la señal corregida por el ritmo de erosión y normalizada a la concentración total obtenida a partir de la dosis de la implantación. El resultado se compara con el correspondiente perfil suponiendo que el ritmo de erosión es constante. La diferencia en este caso es pequeña pero ilustra la corrección, que en otros casos donde el ritmo de erosión sufra variaciones mayores o incluso discontinuidades puede llegar a ser apreciable.

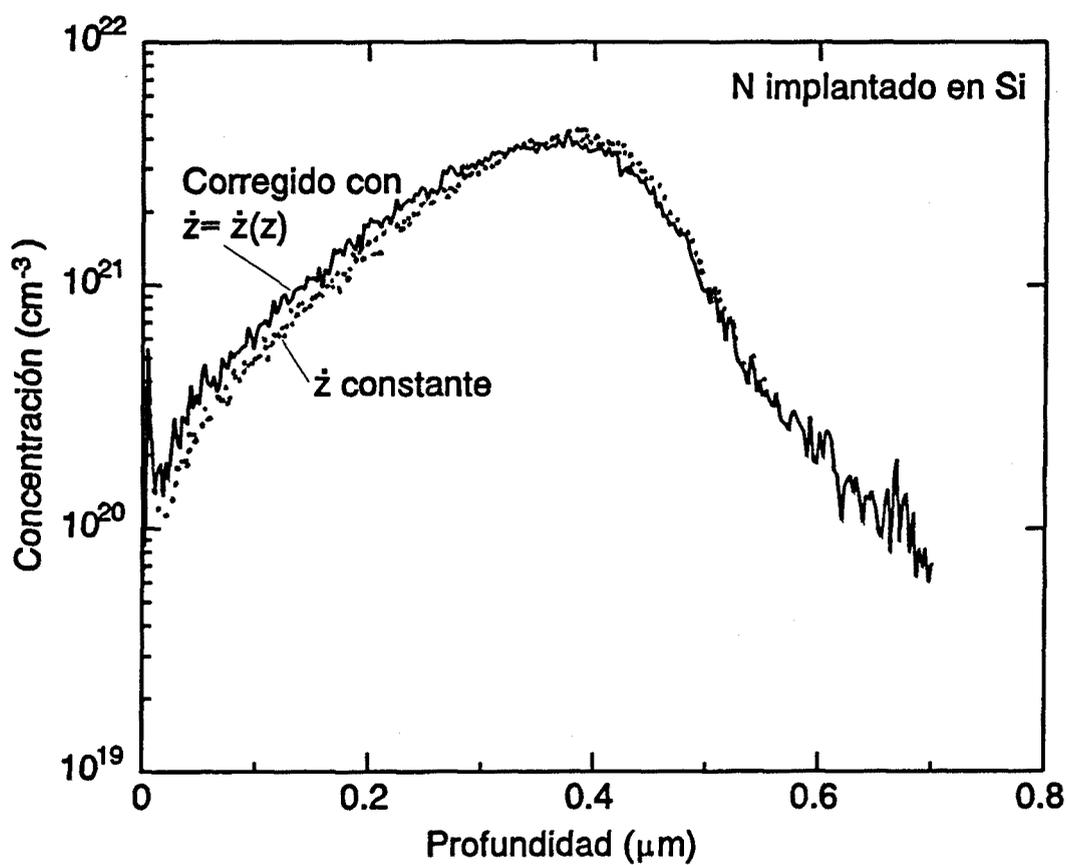


Figura 2.14 Perfil de la intensidad de los iones secundarios en la oblea de Si implantada calibrado en profundidad y en concentración, y el mismo perfil suponiendo ritmo de erosión constante.

2.3 Resumen

Se ha descrito un método para ajustar dinámicamente el voltaje aplicado al portamuestras durante los análisis en profundidad por erosión atómica, en instrumentos con espectrómetro de masas de tipo cuadrupolar.

La aplicación del método permite realizar medidas de SIMS manteniendo el máximo del espectro de energía en la banda de paso del espectrómetro, con un acoplamiento de ± 1 eV a lo largo de todo el perfil.

Los resultados presentados en capas aislantes ilustran las diferencias entre las señales medidas con ajuste dinámico de voltaje y las medidas con voltaje fijo.

El método se presenta como práctico y eficaz para ser aplicado en análisis de rutina ya que solo requiere la incorporación de un pequeño subprograma en el software del sistema.

Se ha demostrado que el ritmo de erosión en perfiles en profundidad por erosión atómica puede obtenerse mediante un método basado en la medición de la forma de un cráter producido por un haz de iones con una densidad de corriente variable.

El método puede aplicarse utilizando instrumentación rutinaria, el requisito mínimo es un haz de iones con barrido lineal, opción fácil de encontrar en un cañón de iones.

Para la realización del método puede emplearse una distribución de la densidad de corriente conocida lateralmente, o bien alternativamente, puede usarse una muestra homogénea como referencia.

El método resulta útil para la conversión de la escala de tiempo de ataque de un perfil a escala de profundidad, aunque también puede aplicarse como un análisis estructural.

referencias

- 1 Adams F., F. Michiels, M. Moens y P. Van Espen, *Analytica Chimica Acta*, **216** (1989) 25.
- 2 Benninghoven A., Rüdenuer F.G. y Werner H.W., *Secondary Ion Mass Spectrometry*, (Wiley, New York 1987).
- 3 Behrisch R. y K. Wittmaack, en *Topics in Applied Physics: Sputtering by Particle Bombardment III*, Eds: R. Behrisch y K. Wittmaack, Vol. **64**, (Springer-Verlag, Berlin, 1991), p. 15.
- 4 Deng R.-C. y P. Williams, *Anal. Chem.*, **61** (1989) 1946.
- 5 Dowsett M.G. y E.A. Clark, en *Practical Surface Analysis* Eds: D. Briggs y M.P. Seah, Vol. **2**, (Wiley, New York, 1992) p. 229.
- 6 Dowsett M.G., H. Fox, D.S. McPhail y E.H.T Parker, *Vacuum*, **36** (1986) 913.
- 7 Feldman L.C. y J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, (Elsevier, New York, 1986).
- 8 Hofer W.O., en "Sputtering by Particle Bombardment III", *Topics in Applied Physics*, Eds: R. Behrisch y K. Wittmaack, Vol. **64**, (Springer-Verlag, Berlin, 1991), p. 15.
- 9 Hofmann S. y J.M. Sanz, in: *Thin Film Depth Profile Analysis*, ed. H. Oechsner, (Springer-Verlag, Berlin, 1984) p. 141.
- 10 Jede R., O. Ganschow y U. Kaiser, en *Practical Surface Analysis* Eds: D. Briggs y M.P. Seah, Vol. **2**, (Wiley, New York, 1992) p. 19.
- 11 Kempf J.E. y H.H. Wagner, in *Thin Film Depth Profile Analysis*, ed. H. Oechsner, (Springer-Verlag, Berlin, 1984) p. 87.
- 12 Kirschner J. y H.-W. Etzkorn, in *Thin Film Depth Profile Analysis*, ed. H. Oechsner, (Springer-Verlag, Berlin, 1984) p. 103.
- 13 López F., M.V. García-Cuenca y J.L. Morenza, en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VIII*, eds: A. Benninghoven, K.T.F. Janssen, J. Tümpner y H.W. Werner (Wiley, New York 1992) p. 459.

Referencias

- 14 López F., M.V. García-Cuenca, J.M. Asensi y J.L. Morenza, *Applied Surface Science*, (1993), en prensa.
- 15 McPhail D.S., M.G. Dowsett y E.H.C Parker, en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS V*, ed. por A. Benninghoven, R.J. Colton, D.S. Simons y H.W. Werner, Springer-Verlag, Berlin (1986), p. 343.
- 16 Mutoh H. y M. Ikeda, en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IV*, ed. por A. Benninghoven, J. Okano, R. Shimizu y H.W. Werner, Springer-Verlag, Berlin (1984), p. 329.
- 17 McPhail D.S. y M.G. Dowsett, in *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VI*, eds. A. Benninghoven, A.M. Huber y H.W. Werner, (John Wiley & Sons, New York, 1988) p. 269.
- 18 McPhail D.S., en *Secondary Ion Mass Spectrometry*, eds. J.C. Vickerman, A. Brown y N.M. Reed, (Oxford, New York, 1989) p.105
- 19 Reed N.M, en *Secondary Ion Mass Spectrometry*, eds. J.C. Vickerman, A. Brown y N.M. Reed, (Oxford, New York, 1989) p. 186.
- 20 Reed N.M. y J.C. Vickerman, en *Practical Surface Analysis* Eds: D. Briggs y M.P. Seah, Vol. 2, (Wiley, New York, 1992) p. 303.
- 21 Romano A., A. Perez, J.R. Morante, J. Esteve y J. Monserrat, *X European Congress on Electron Microscopy*, Granada (España), Sep. 7-11 (1991).
- 22 Solomon J.S., *J. Vac. Sci. Technol.*, A6, (1988) 81.
- 23 Tompson M.W., *Philos. Mag.*, 18, 377 (1969).
- 24 Vickerman J.C, en *Secondary Ion Mass Spectrometry*, eds. J.C. Vickerman, A. Brown y N.M. Reed, (Oxford, New York, 1989_b) p. 9.
- 25 Vickerman J.C, en *Secondary Ion Mass Spectrometry*, eds. J.C. Vickerman, A. Brown y N.M. Reed, (Oxford, New York, 1989_a) p. 35
- 26 Voigtmann R. y W. Moldenhauer, *Surface Interf. Anal.*, 2, (1988) 120.
- 27 Wilson R.G., F.A. Stevie y C.W. Magee, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, (Wiley, New York, 1989).

- 28 Wittmaack K., en "Sputtering by Particle Bombardment III", *Topics in Applied Physics*, Eds: R. Behrisch y K. Wittmaack, Vol. 64, (Springer-Verlag, Berlin, 1991), p. 161.
- 29 Wittmaack K., *Radiation Effects*, 63 (1982) 205.
- 30 Wittmaack K., en *Practical Surface Analysis* Eds: D. Briggs y M.P. Seah, Vol. 2, (Wiley, New York, 1992) p. 105.
- 31 Zalm P.C., K.T.F. Janssen, G.M. Fontijn y C.J. Vriezema *Surf. Interface Anal.* 14, (1989) 781.

CAPÍTULO 3

3

CARACTERIZACIÓN DE CAPAS FINAS DE a-C:H MEDIANTE SIMS

Con este capítulo se comienza la parte del trabajo dedicada a la caracterización de materiales en capa fina mediante SIMS, constituida por los capítulos 3 y 4. Aquí se presentan los resultados del análisis de capas finas de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) depositadas mediante descomposición de metano en plasma de RF. Se han analizado tres series de muestras depositadas en un rango de potenciales de polarización de sustrato, sobre sustratos no refrigerados, refrigerados y calentados, respectivamente. El análisis de las tres series de muestras ha permitido obtener información sobre la influencia que produce la tensión de auto-polarización y la temperatura sobre el crecimiento y propiedades de las capas.

La razón entre las señales C_2 y C_3 , la transición Si-C y el ritmo de erosión, varían con el potencial de sustrato y presentan un punto crítico alrededor de 450 V. Se ha estudiado también la variación de estas magnitudes con la temperatura de sustrato, y la homogeneidad en profundidad de las capas [García-Cuenca et al. (1991), López et al. (1993)].

3.1 Introducción

En los últimos años, la tecnología de materiales en capa delgada ha experimentado un gran auge motivado por las interesantes propiedades que presentan los materiales fabricados en esta forma. Entre ellos se encuentra el carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), el cual ha recibido una atención considerable por sus especiales propiedades mecánicas, químicas, eléctricas y ópticas, tales como la alta dureza, bajo coeficiente de fricción, alto aislamiento eléctrico, elevada conductividad térmica, transparencia al infrarrojo, alto índice de refracción, e inactividad química. Sin embargo, estas propiedades varían considerablemente y cambian de tipo-diamante a grafiticas dependiendo de las condiciones de depósito [Fujii et al. (1987), Sunil et al. (1991), Vandentop et al. (1991), kawasaki et al. (1992), Pastel y Varhue (1991), Onodera et al. (1991)].

Las aplicaciones de las capas finas de a-C:H pueden dividirse en tres grupos principales de acuerdo al conjunto particular de propiedades que se requieran y son entonces aplicaciones mecánicas, ópticas y eléctricas. Las aplicaciones se encuentran en algunos casos restringidas por ciertas limitaciones en cuanto al tipo de sustrato, dificultad de depositar capas de espesor elevado por las tensiones intrínsecas, y la degradación del material a temperaturas altas de utilización [Angus et al. (1986), Fujii et al. (1987)]. Dentro de las aplicaciones mecánicas están los recubrimientos para herramientas de corte y recubrimientos para discos de ordenadores de alta densidad. Entre las aplicaciones ópticas se pueden mencionar el recubrimiento protector para la óptica de IR, recubrimiento antirreflejante, y recubrimiento protector para células solares destinadas al espacio. Para la electrónica y optoelectrónica se tienen el recubrimiento de pasivación, y capas delgadas dieléctricas. También se pueden mencionar los recubrimientos para prótesis quirúrgicas en el campo de la medicina, y los recubrimientos decorativos para gafas de sol y bisutería.

En general, se considera que el carbono amorfo es un material en cuya matriz coexisten dos fases en diferentes proporciones que se definen como fases metaestables e intermedias entre la estructura cristalina del diamante y la del grafito; las concentraciones relativas de estas fases determinarán sus propiedades. Si la fase predominante es aquella donde predominan los enlaces sp^3 se tiene un material con propiedades que corresponderán

en cierto grado a las de su homólogo cristalino el diamante, y por el contrario, si la fase predominante es la de enlaces sp^2 , sus propiedades tenderán a parecerse a las del grafito. En la tabla 3.1 se comparan las propiedades de las capas finas de α -C:H con las del diamante y las del grafito [Deshpandey y Bunshah (1989)]. La descripción de α -C:H en términos de un material que presenta una mezcla de ambas fases o coordinaciones ha incentivado la formulación de varios modelos de estructura para el α -C:H: Dischler (1987), Weissmantel (1985), McKenzie y Briggs (1981), Vedovotto et al. (1987), Brédas y Street (1987), Tamor y Wu (1989), Angus y Jansen (1988), y Robertson y O'Reilly (1987).

La naturaleza de las capas obtenidas depende del proceso y condiciones de depósito, sin embargo no existe un modelo unificado de crecimiento que explique las observaciones experimentales. Por todo ello, se ha puesto un considerable esfuerzo en el estudio de la composición y la estructura de las capas y como estas dependen de los parámetros de fabricación [Pirker et al. (1986), Wu et al. (1991), Seth et al. (1992), Vandentop et al. (1991), Mirtich y Swec (1985), Fujii et al. (1987), Kasi et al. (1988), Hsu (1988), Yang et al. (1991), Erck et al. (1991), Wang et al. (1991a), Wang et al. (1991b), Pastel y Varhue (1991), Serra et al. (1991), Serra (1991), García-Cuenca et al. (1991), Kawasaki et al. (1992), López et al. (1993)].

Las capas de carbono amorfo pueden ser depositadas por diferentes técnicas [Weissmantel (1985)] que se pueden dividir en diferentes grupos: Depósito por plasma (DC y RF) [Pirker et al. (1986), Sander et al. (1986 y 1987), Wu et al. (1991), Sunil et al. (1991), Seth et al. (1992), Vandentop et al. (1991)], plasma pulsado [Vandentop et al. (1991), Kawasaki et al. (1992)], depósito mediante haz iónico (IBD) [Mirtich y Swec (1985), Kasi et al. (1988)], evaporación por láser [Cuomo et al. (1991)], depósito químico en fase vapor [Yang et al. (1991)], etc.; estando cada una de estas técnicas sujeta a posibles variantes como, por ejemplo, la técnica de plasma asistido por haz iónico [Erck et al. (1991)] o el depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente [Chourasia y Chopra (1990)]. Los sustratos que se han empleado también son variados incluyendo metales, semiconductores, y aislantes.

3.1 Introducción

Tabla 3.1. Comparación de las propiedades de las capas finas de a-C:H con las del diamante y las del grafito [Deshpandey y Bunshah (1989)].

Propiedad	Diamante	Grafito	a-C:H
Estructura	Cúbica (f.c.c.)	Hexagonal planar	Amorfa
Densidad (g/cm ³)	3.51	2.26	1.8-2.0
Estabilidad química	Inerte ácidos inorgánicos y solventes	Inerte ácidos inorgánicos	Inerte ácidos inorgánicos y solventes
Dureza Vickers (Kp/mm ²)	7000-10000	Blando	900-3000
Indice de refracción n	2.42	2.15 c 1.8 ⊥ c	1.8-2.2
Gap óptico E _G (eV)	5.5	Nulo	0.8-1.7
Resistividad ρ (Ωcm)	≥ 10 ¹⁶	≤ 10 ⁻³	10 ² -10 ¹⁰

La técnica de depósito por plasma es ampliamente utilizada para la producción de capas finas de a-C:H y puede realizarse con una variedad de gases hidrocarburos como el metano, *n*-hexano o benceno. Es una técnica por la que se obtienen capas con buenas propiedades de adhesión y dureza. Durante el proceso de obtención, los substratos se encuentran inmersos en el plasma y la capa está sujeta a procesos energéticos de interacción con las especies presentes en el plasma. Este material generalmente presenta considerables cantidades de hidrógeno, aportadas por los radicales condensables provenientes de la descomposición del gas hidrocarburo. El hidrógeno juega un papel importante en la determinación de sus propiedades.

Algunos parámetros importantes en la determinación de las propiedades con que se obtendrán las capas y que pueden depender de la técnica empleada son: la *energía de impacto de los iones*, que en el caso de las técnicas de depósito por plasma, viene determinada por el voltaje negativo de auto-polarización de la capa que está en contacto eléctrico con el cátodo, mientras que en las técnicas de depósito mediante haz iónico y depósito iónico, la energía viene dada por el potencial de aceleración del haz; *temperatura de substrato*, la cual se fija a un determinado valor mediante un sistema de refrigeración o bien se deja que alcance un valor de equilibrio que depende de las condiciones del depósito, si se aumenta la temperatura en algunos cientos de grados por encima de la ambiental se producen efectos considerables sobre las propiedades de las capas; *naturaleza del substrato*, que aunque no afecta significativamente a las propiedades del propio material, si puede ser determinante en la adhesión de las capas al substrato y determinar las primeras etapas del crecimiento.

El a-C:H ha sido analizado por diferentes técnicas: XPS (X-Ray Photo-electron Spectroscopy) [Ashida et al. (1988), Kasi et al. (1988), Wu et al. (1991)], AES (Auger Electron Spectroscopy) [Kasi et al. (1988)], Espectroscopía Raman [Ashida et al. (1988), Wu et al. (1991)], elipsometría [Kasi et al. (1988), Sunil et al. (1991)], EELS (Electron Energy Lose Spectroscopy) [Wang et al. (1991b)], XAFS (X-Ray Absorption Fine Structure) [Yang et al. (1991)], SIMS [Sander et al. (1986, 1987 y 1989), Pirker et al. (1986), Ashida et al. (1988)].

3.1 Introducción

El precedente del trabajo que se presenta es el realizado por Sander y colaboradores (1987 y 1989). Las capas de carbono amorfo hidrogenado que analizaron fueron depositadas por descomposición de benceno mediante plasma de RF. Las capas se depositaron a dos valores diferentes del potencial de auto-polarización y determinaron que las capas más duras son las obtenidas con el potencial más alto. También comprobaron que la adhesión de las capas era mejor sobre sustratos capaces de formar carburos, como es el caso del Si, lo que atribuyeron a la formación de una capa de carburo de silicio en las primeras etapas del crecimiento. Esta región la identificaron mediante AES y XPS. Esta capa de carburo realizaría un papel de anclaje entre el sustrato y la capa mejorando la adhesión y ofreciendo las condiciones favorables para el crecimiento del material. La comparación de la región de la intercara entre las capas mostró que las más duras tienen esta región más ancha.

Sander et al. (1989) determinaron que existe una información estructural en la distribución de los fragmentos secundarios C_m^q ($q = +, -, 0$) obtenidos mediante espectros de masas por SIMS atacando con iones de Ar^+ a 5 keV con incidencia a 70° . La intensidad de estas señales decrece de forma aproximadamente exponencial con el tamaño del grupo molecular. Al valor absoluto de la pendiente de la regresión lineal de los logaritmos de las intensidades de los fragmentos C_m secundarios en función de la masa, le llamaron factor de fragmentación. Un factor de fragmentación más pequeño se encontraba en capas más duras y era atribuido a una estructura más tipo-diamante y el más alto a una estructura más gráfica. Estos autores comparaban capas duras y capas blandas pero no realizaron un estudio más completo para correlacionar el factor de fragmentación con los diferentes parámetros tecnológicos de fabricación de las capas.

En nuestro estudio se ha realizado el análisis de un número de capas depositadas en un rango amplio de tensiones de auto-polarización y con diferentes temperaturas de sustrato a fin de establecer una correlación de las propiedades de las capas con estos importantes parámetros tecnológicos, y determinar las condiciones más adecuadas para la obtención de capas de buena calidad. Se ha medido la razón entre las intensidades de los iones secundarios C_2^+ y C_3^+ que, en cierto grado, viene a ser equivalente al factor de fragmentación introducido por Sander y colaboradores. Esta razón de intensidades también

refleja información sobre la estructura de las capas y como veremos puede correlacionarse con las diferentes cantidades de enlaces sp^3 y sp^2 presentes en el material.

En nuestro caso se ha empleado en el análisis de SIMS gas de oxígeno para el haz primario a una energía de 3 keV bajo incidencia normal. Se estudia la variación de la razón entre C_2^+ y C_3^+ y de la anchura de la transición Si-C en función del potencial de auto-polarización. También se ha estudiado el efecto que produce la temperatura del sustrato en las propiedades de las capas, así como la homogeneidad de las mismas en función de la profundidad.

3.2 Detalles experimentales

Las capas finas de carbono amorfo hidrogenado han sido depositadas sobre silicio por descarga luminiscente de RF de gas metano no diluido. Los detalles del sistema de depósito pueden encontrarse en Serra et al. (1991) o Serra (1991). Un electrodo de aluminio actúa como soporte de la muestra y está capacitivamente acoplado al generador de RF (13.56 MHz) por una red de acoplamiento de impedancias automática capaz de mantener un potencial de auto-polarización negativo V_{ap} . En la cámara de vacío se mantuvo una presión constante de 2.5 Pa de metano fluyendo continuamente a un ritmo constante de $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Una serie de capas fue depositada sobre sustratos no refrigerados en un rango de potenciales de 50-750 V obtenidos cambiando la potencia de RF aplicada. Otra serie de muestras fue depositada sobre sustratos refrigerados en un rango de potenciales de 200-1200 V, la temperatura del sustrato se mantuvo constantemente a 300 K. A fin de estudiar de forma más completa el efecto de la temperatura de sustrato se depositó una tercera serie de muestras con un potencial de sustrato de 450 V sobre sustratos calentados entre 180 y 370 °C.

La superficie de las capas presenta poca rugosidad y no se observan microestructuras por microscopía de transmisión electrónica ni por microscopía de barrido electrónico. El índice de refracción a 400 nm en el total de capas varía desde 2.02 a 2.13, el gap óptico está en el intervalo 0.5-1.6 eV y la microdureza diferencial varía desde $1.2 \times 10^3 \text{ kp/mm}^2$ a $2.8 \times 10^3 \text{ kp/mm}^2$. Las capas que dieron mejores propiedades, medidas por otras técnicas, fueron las depositadas a 450 V sobre sustratos refrigerados.

Para la erosión atómica de las muestras en el análisis de SIMS se usaron 250 nA de iones O_2^+ acelerados a 3 kV con incidencia normal, midiendo simultáneamente la intensidad de los iones secundarios positivos. Se han seleccionado condiciones de análisis óptimas para obtener un grado de sensibilidad suficiente, manteniendo al mismo tiempo un ritmo de erosión razonable en el perfil en profundidad. Para reducir efectos de borde de cráter, se ha empleado rastreo del haz ($1.2 \times 1.2 \text{ mm}^2$) y una puerta electrónica del 30%. La presión residual en la cámara de análisis era de unos $3 \times 10^{-7} \text{ Pa}$. Los perfiles en

3 CARACTERIZACIÓN DE CAPAS FINAS DE α -C:H MEDIANTE SIMS

profundidad por erosión atómica se han realizado en idénticas condiciones manteniendo un buen grado de reproducibilidad, permitiendo así, la comparación cuantitativa de los resultados entre diferentes muestras.

El grosor de las capas y la profundidad de los cráteres del SIMS se han medido con el perfilómetro de superficies Dektak 3030 y varia entre 0.4 y 1.3 μm . Durante la realización del perfil, el voltaje aplicado al portamuestras se ajustó dinámicamente para mantener la transmisión óptima de los iones secundarios [López et al. (1992)] a lo largo de todo el análisis.

3.3 Análisis realizados en las capas de a-C:H

Los modos de análisis empleados en la caracterización con SIMS de las capas de a-C:H son el espectro de masas y el perfil en profundidad. A partir de los datos obtenidos se extrae información de la composición, estructura y homogeneidad de las capas.

La figura 3.1 muestra un perfil de SIMS de los iones secundarios $^1\text{H}^+$, $^{12}\text{C}^+$ y $^{29}\text{Si}^+$ en una capa de a-C:H depositada con potencial de auto-polarización de 350 V sobre sustrato no refrigerado. La señal de Si sube por encima del background (interferencia COH) y varía durante un intervalo de tiempo de ataque al que se llamará en lo que sigue transición Si-C, y se indica con barras verticales. Esta región incluye además de la transición entre la capa y el sustrato, las capas intermezcladas creadas por el bombardeo del haz primario, lo cual es un efecto inherente a las técnicas de análisis por erosión atómica.

Los perfiles de SIMS de nuestras capas muestran que la intensidad del silicio se incrementa a una profundidad donde las intensidades del carbono y del hidrógeno son todavía constantes, lo que indica que existe una capa de carbono donde está presente el silicio. De acuerdo con los resultados citados anteriormente, esta capa es probablemente de carburo de silicio.

Los espectros de masas se han realizado después de diez minutos de erosión atómica, para limpiar la superficie de la capa y penetrar una cierta distancia en el material. En la figura 3.2 se representa un espectro de masas de una de las capas de a-C:H. El estudio de los espectros permite evaluar las razones entre diferentes señales de los iones secundarios, en particular la razón entre las señales C_2 y C_3 . Una vez encontrado el interés por este parámetro, los iones secundarios C_2^+ y C_3^+ fueron incluidos en los perfiles en profundidad. A partir de los espectros también se han evaluado las razones de señales C:CH y C:C₂H a fin de estudiar el contenido de H.

La figura 3.3 muestra una distribución en profundidad típica de los iones secundarios: $^1\text{H}^+$, $^{12}\text{C}^+$, $^{29}\text{Si}^+$, $^{24}\text{C}_2^+$ y $^{36}\text{C}_3^+$ en una capa de a-C:H depositada a 200 V de tensión de auto-polarización sobre sustrato refrigerado. Las señales de los constituyentes principales son constantes a lo largo de toda la capa de carbono. En

3 CARACTERIZACIÓN DE CAPAS FINAS DE α -C:H MEDIANTE SIMS

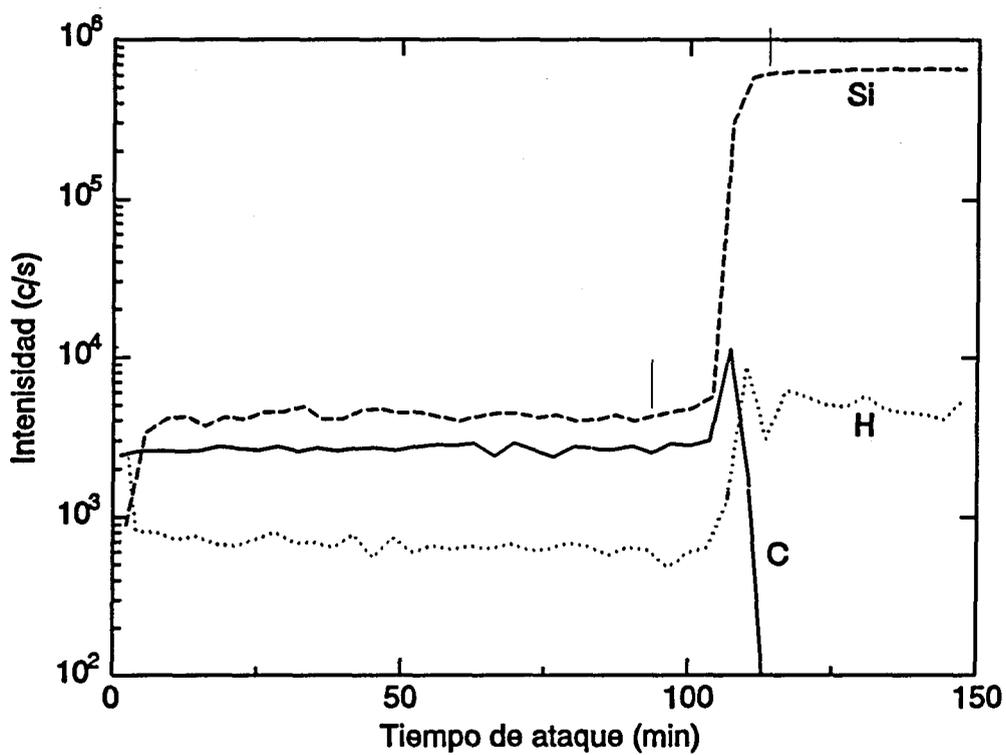


Figura 3.1. Perfil de SIMS de los iones secundarios $^{29}\text{Si}^+$, $^{12}\text{C}^+$, y $^1\text{H}^+$ en una capa de α -C:H depositada sobre sustrato no refrigerado.

3.3 Análisis realizados en las capas de a-C:H

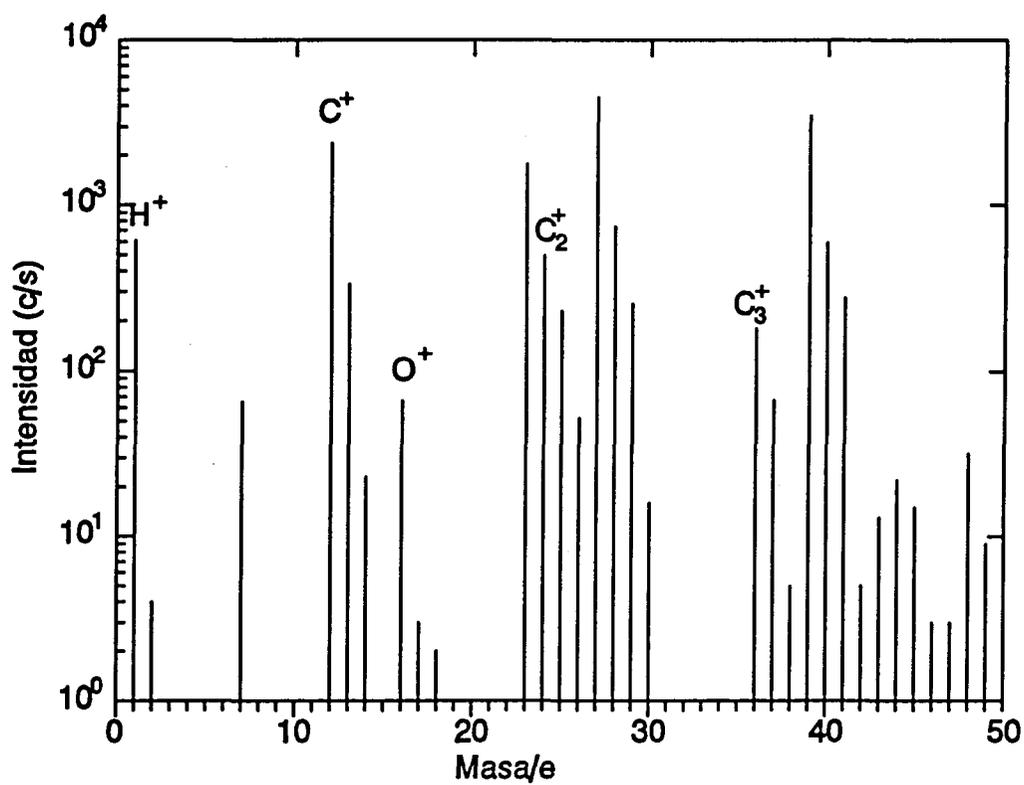


Figura 3.2 Espectro de masas obtenido en una capa de a-C:H.

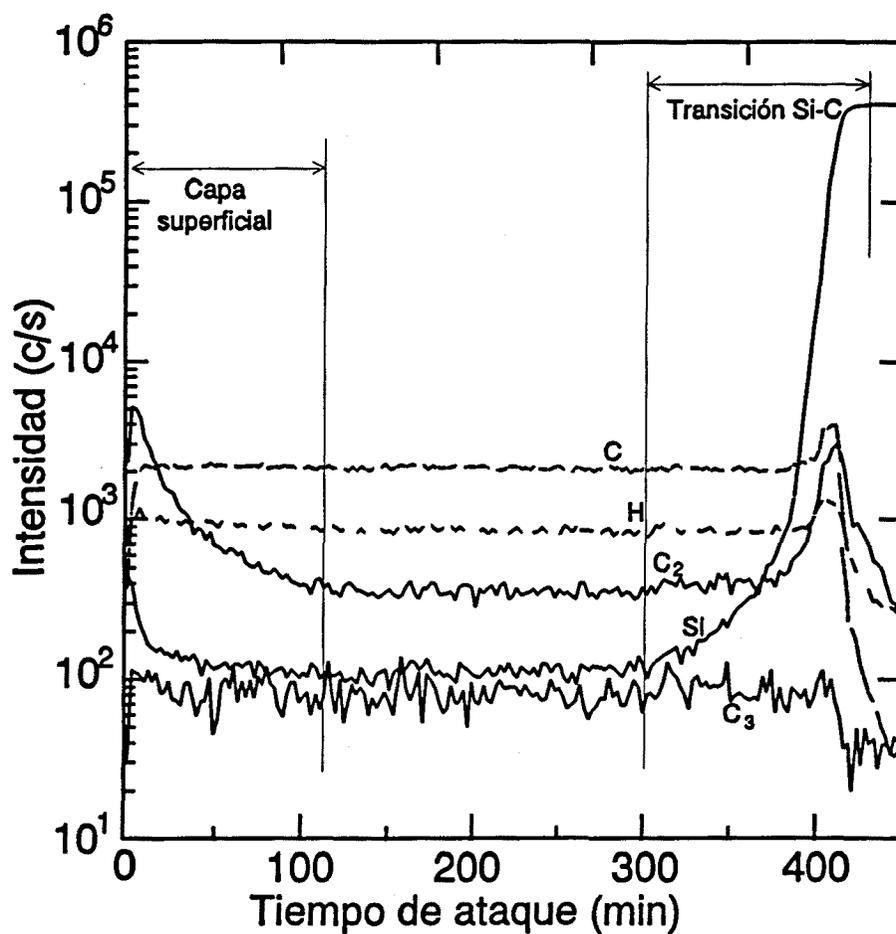


Figura 3.3. Perfil de SIMS de los iones secundarios $^{29}\text{Si}^+$, $^{12}\text{C}^+$, $^{24}\text{C}_2^+$, $^{36}\text{C}_3^+$ y $^1\text{H}^+$ en una capa de α -C:H.

3.3 Análisis realizados en las capas de a-C:H

contraste, la razón de señales C_2/C_3 es constante en una región profunda pero se incrementa al tender a la superficie. Esta misma inhomogeneidad se observa en todas las capas relativamente gruesas y no aparece en las comparativamente delgadas.

3.4 Comparación de los resultados obtenidos en diferentes series de muestras

3.4.1 Relación C2/C3

La composición y estructura de la superficie de un material cambia en el propio proceso del SIMS, como consecuencia de la interacción del haz primario con el material, o bien directamente, o por reacciones inducidas por la energía transferida a la matriz. Es particularmente difícil obtener una representación fidedigna de un material, es decir, resultados que dependen únicamente de las propiedades de los elementos del blanco, sin ser perturbados o distorsionados. El SIMS es una técnica destructiva, y al menos las partículas primarias implantadas, causan una "contaminación" o "perturbación" de la muestra. La forma en que se produce esta perturbación depende mucho de las condiciones en que se realiza el análisis.

Aunque existen algunos modelos teóricos de la erosión atómica, éstos son difíciles de aplicar y de alcance limitado cuando se trata de predecir cuales serán las especies secundarias que se obtendrán en un determinado material bajo determinadas condiciones de ataque. El SIMS estático [Briggs et al. (1989), Benninoven et al. (1987), Reed (1989), Reed y Vickerman (1992)] representa la situación que se podría considerar como la más adecuada para obtener información de la superficie del blanco afectando lo menos posible a su estructura original, aunque resulta imposible de aplicar a estudios en profundidad por ser básicamente una técnica de análisis de superficie. En las condiciones de SIMS dinámico la estructura original del blanco se ve afectada por el ataque pero cabe aún encontrar recuerdos de la muestra original en mayor o menor grado dependiendo de las condiciones de análisis.

Las partículas primarias al ser implantadas en el material provocan una cascada de colisiones que afecta a un volumen de la red entorno a la trayectoria del ión implantado. Los átomos del entorno reciben más o menos energía según el orden de la colisión que les afecta. La mayor parte de los átomos recibirán impulsos de colisiones indirectas de menor energía hasta que la superficie en proceso de erosión les alcanza y ellos mismos son

3.4 Comparación de los resultados obtenidos en diferentes series muestras

arrancados por alguna de las colisiones. Los grupos de átomos formando estructura tipo diamante (enlaces sp^3) se verán menos afectados que los grupos que forman estructura gráfica menos compacta (enlaces sp^2), por lo que una estructura rica en enlaces sp^3 favorecería más a las señales secundarias de grupos C_n grandes. Por otra parte los grupos C_n^+ para $n > 3$ dan una señal muy baja con gran fluctuación estadística y por tanto más difíciles de medir de forma fiable. Por todo ello se seleccionaron las dos señales C_2 y C_3 para estudiar la variación de la razón de ambas y usarla como una información de la estructura de las capas.

Aunque es difícil predecir teóricamente cuales son las condiciones óptimas para nuestro análisis, se ha supuesto que las energías bajas producirán menor perturbación en la matriz y favorecerán la erosión de moléculas que recuerden la estructura. Por otro lado la energía ha de ser suficiente para tener un ritmo de erosión que limite la duración de los perfiles a un tiempo razonable, al mismo tiempo que se obtenga una sensibilidad suficiente para los elementos a medir.

El papel del oxígeno como especie primaria utilizada en el ataque puede haber sido importante en la obtención de resultados satisfactorios, aunque los mecanismos concretos no se han determinado en este estudio. No obstante, dada la conocida reactividad del oxígeno podría pensarse en algún mecanismo de los que se denominan de *erosión química* [Benninoven et al. (1987), Wittmaack (1992)]. Un efecto posible sería la oxidación selectiva de las diferentes fases en la estructura de la capa de a-C:H. Parece razonable que las fases gráficas o poliméricas se oxidarán con más facilidad que la fase tipo diamante pudiendo formar especies volátiles como el CO y el CO₂ que abandonarían la superficie en forma de gas [Benninoven et al. (1987)]. Las proporciones iniciales de estas fases afectará de una u otra forma a las señales secundarias medidas con SIMS y por tanto es posible obtener información de la estructura.

Los valores obtenidos para la razón entre las intensidades C_2 y C_3 en las series de capas depositadas sobre substratos no refrigerados y refrigerados se representan en la figura 3.4 en función del potencial de auto-polarización. C_2/C_3 varía con el potencial de auto-polarización en ambas series y presenta un mínimo alrededor de 450 V. En las muestras no refrigeradas se obtienen valores más altos que en las refrigeradas. Este resultado indica que

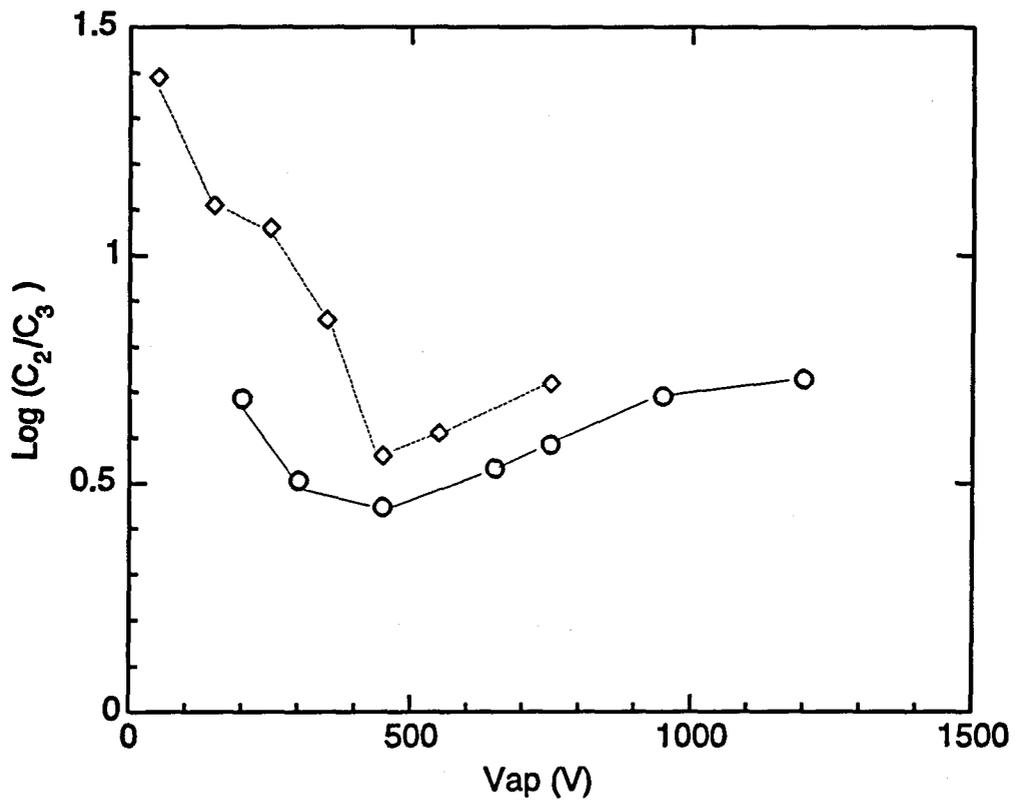


Figura 3.4 Razón entre C_2 y C_3 en función del potencial de auto-polarización en las series de capas depositadas sobre sustratos no refrigerados (\diamond) y refrigerados (\odot).

3.4 Comparación de los resultados obtenidos en diferentes series muestras

la evacuación de energía desde la superficie de la muestra como efecto de la refrigeración tiene consecuencias sobre la estructura de la capa en crecimiento.

La razón entre C_2 y C_3 en función de la temperatura para la serie de capas depositadas sobre substrato calentado se muestra en la figura 3.5. Puede verse como su valor es esencialmente constante entre 440 K y 615 K.

Algunas de estas series de capas se han caracterizado también por otras técnicas: el índice de refracción y la microdureza diferencial presentaban un máximo alrededor de 500 V para las capas depositadas sobre substratos refrigerados [Serra et al. 1991), Serra (1991)]. La correlación existente entre estos datos y los resultados de SIMS, confirma que al menos una fracción de los agregados multiatómicos detectados en este análisis se encuentran en la capa y que la variación en la razón entre las intensidades C_2 y C_3 es debida a las diferentes cantidades de enlaces tipo-diamante y tipo-grafito en la capa, o lo que es equivalente, las diferentes cantidades de enlaces sp^3 y sp^2 .

Si las capas de a-C:H se calientan a 670 K o más, tiene lugar un cambio estructural y las capas resultan parcialmente grafitizadas [Fujii et al. (1987)]. Cabe esperar que la "temperatura superficial" de la capa en crecimiento tenga un efecto sobre las propiedades de la misma. Los valores de C_2/C_3 más bajos en la serie de capas depositadas sobre substrato refrigerado reflejan una mayor proporción de enlaces sp^3 en esta serie. Este resultado indica que si la energía aportada por los iones del plasma sobre la superficie es evacuada para mantener una "temperatura superficial" relativamente fría, se favorece el crecimiento de la capa con una estructura más tipo-diamante.

Vandentop et al. (1991), demuestran que el flujo de iones es insuficiente para que los iones sean las especies precursoras responsables de la masa depositada en las capas. La mayor parte de la masa de la capa la aportarían especies radicales provenientes del plasma, mientras que el papel principal de los iones es el control de las propiedades mecánicas y químicas de las capas. Durante el depósito de las capas, crecimiento y erosión ocurren simultáneamente. Mirtich et al. (1985) sugirieron que la erosión puede disminuir el número de precursores grafiticos y mejorar la calidad de las capas. Un incremento del potencial de auto-polarización produce un incremento del efecto de erosión en el proceso de depósito lo cual puede incrementar la cantidad de enlaces sp^3 . Esto explica el comportamiento en la

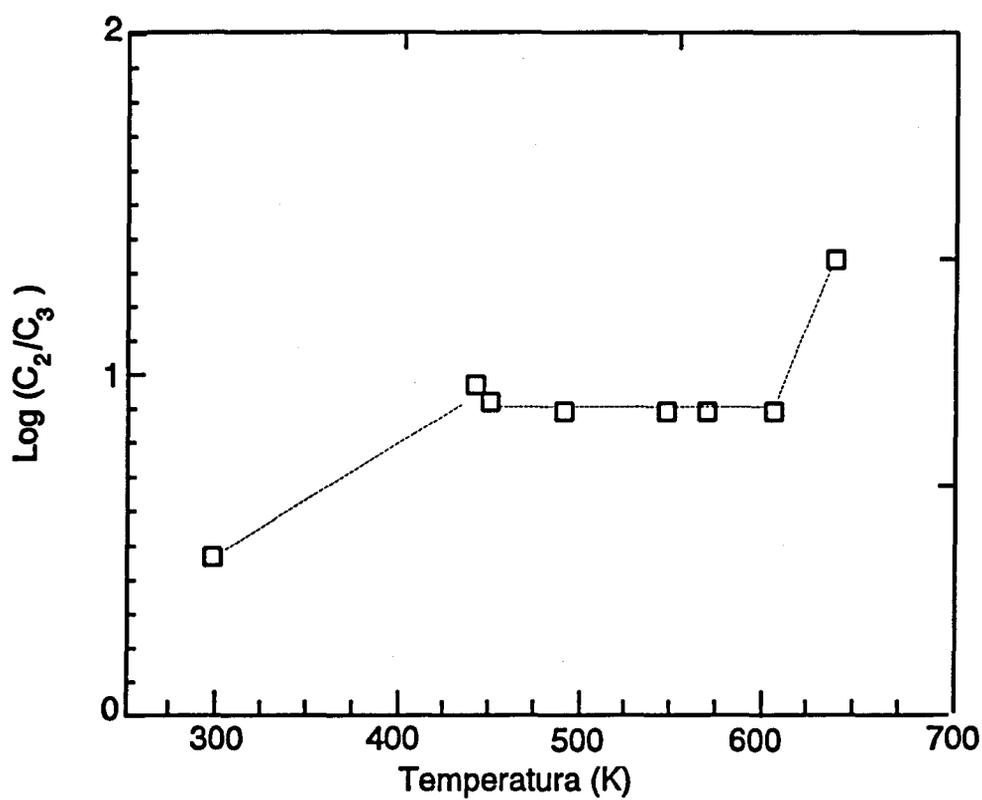


Figura 3.5. Razón entre C_2 y C_3 en función de la temperatura de sustrato para la serie de capas depositadas sobre sustrato calentado.

3.4 Comparación de los resultados obtenidos en diferentes series muestras

figura 3.4 para potenciales de hasta 450 V. Para valores del potencial de auto-polarización mayores de 450 V, el aporte de energía a la superficie aumenta y el incremento de la movilidad de los átomos que se condensan puede favorecer la transformación de una estructura tipo diamante a una estructura grafitica durante el proceso de crecimiento. En consecuencia la cantidad de enlaces sp^3 disminuye cuando el potencial de auto-polarización crece a valores por encima de los 450 V [García-Cuenca et al. (1991)]. En la figura 3.4 no se observa un cambio en la posición del mínimo con respecto al potencial de auto-polarización lo que significa que al pasar de 450 V a 650 V el incremento en el aporte de energía a la superficie supera al incremento en la evacuación de la misma motivado por la refrigeración.

La constancia de la razón entre C_2 y C_3 desde 440 K hasta 615 K en la figura 3.5 indica que estamos por debajo de la temperatura crítica a partir de la cual el material se grafitiza. Sin embargo, en esta zona de valor constante las capas serían de peor calidad que las refrigeradas ya que el valor de la razón entre C_2 y C_3 es relativamente más alto que las capas depositadas a 450 V tanto sobre substratos refrigerados como no refrigerados. En este rango de temperatura el aporte de energía a la superficie es relativamente alto comparado con la evacuación de la misma si existe, dando como resultado una "temperatura superficial" relativamente más alta que no favorece el crecimiento de capas de buena calidad. En este rango de temperatura el grosor de la transición viene limitado por el valor del potencial de auto-polarización.

Como conclusión se puede atribuir a la energía de los iones incidentes el papel de activar las reacciones entre las especies radicales absorbidas y una erosión atómica selectiva de las especies grafiticas. Todos estos efectos dan lugar a una mayor eficacia en la formación de la estructura tipo-diamante a 450 V en substratos refrigerados, según nuestro sistema experimental de fabricación de las capas.

Ashida et al. (1988) han publicado análisis de SIMS de varios grafitos. Sus resultados muestran variaciones en las razones C/CH y C_2/C_2H . Ellos atribuyen la señal de CH al hidrógeno atrapado en la red de grafito normal y la señal de C_2H al hidrógeno atrapado en la porción no grafitica del material. En base a estos precedentes se han examinado los comportamientos de las razones C/CH y C/C_2H . Estas razones se presentan para la serie no

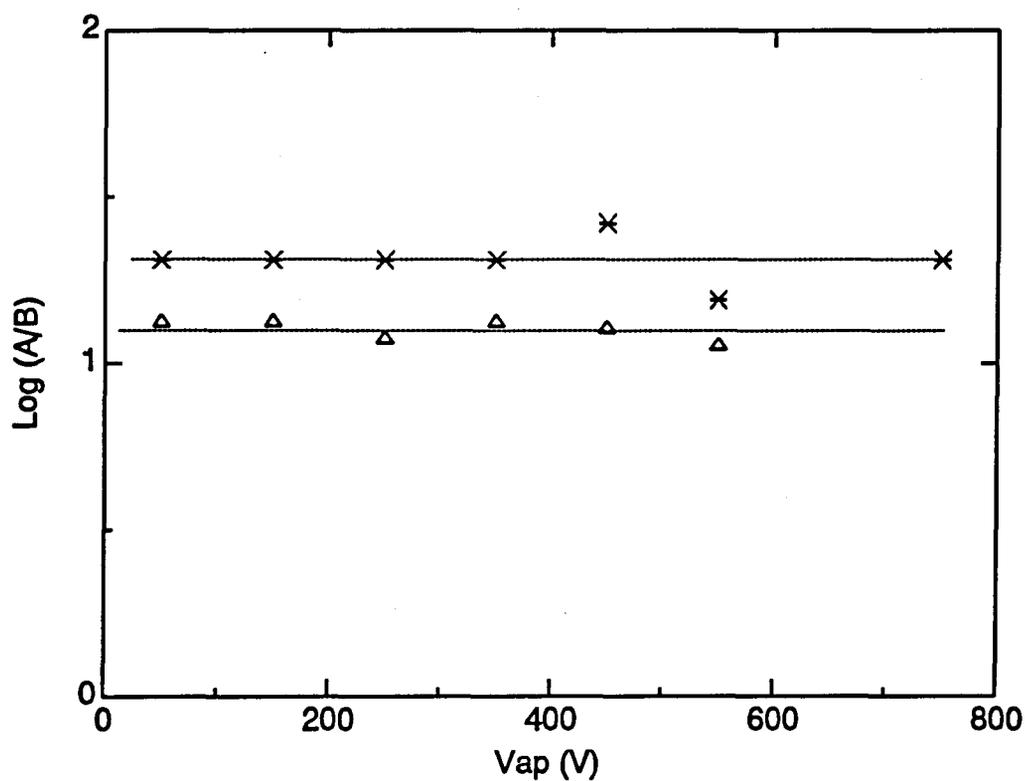


Figura 3.6. Razones entre C y CH (Δ) y entre C y C₂H (\times) en función del potencial de auto-polarización para la serie de sustrato no refrigerado.

3.4 Comparación de los resultados obtenidos en diferentes series muestras

refrigerada en la figura 3.6 en función del potencial de auto-polarización. En ambos casos no se muestra una tendencia clara de los valores en función del potencial, lo que indica que la variación es demasiado pequeña para la resolución del SIMS.

3.4.2 Homogeneidad de las capas

El valor constante de la razón entre C_2 y C_3 , según la discusión anterior, refleja una cantidad constante de enlaces sp^3 en la capa y viceversa. En los perfiles en profundidad se observa como esta razón de intensidades crece al tender hacia la superficie lo que se interpreta como una degradación de la capa a partir de un cierto grosor (figura 3.3) formando una capa superficial con menor cantidad de enlaces sp^3 . Esto establece la existencia de un límite en el grosor máximo con el que se pueden obtener capas de buena calidad.

El grosor de la capa superficial d_s y el grosor límite antes de que ocurra la degradación d_l , incluida la transición, evaluado aproximadamente a partir del tiempo de ataque y del ritmo de erosión medio, están dados en la tabla 3.2 para las capas depositadas sobre sustratos refrigerados. d_l es de unos $0.5 \mu\text{m}$ en las capas depositadas a voltajes de auto-polarización de hasta 450 V y se incrementa en un factor de aproximadamente dos para voltajes mayores. La capa superficial no está presente en las dos últimas capas, lo cual es consistente con los resultados anteriores puesto que el grosor de estas capas es menor que el esperado para d_l . El examen de los datos parece indicar que hay una correlación entre d_l y la velocidad de crecimiento v_g , tal que, d_l crece al crecer v_g .

Durante el crecimiento de una capa, puede esperarse que el ritmo de aportación de energía permanezca constante, pero el ritmo de extracción de energía decrece a medida que la capa se hace más gruesa ya que aumenta su resistencia térmica. Sin embargo, el aumento en la "temperatura" de la superficie será bajo, puesto que el cambio en la resistencia térmica del sistema capa-sustrato también lo es. Otra posible explicación del cambio estructural sería que éste fuera debido al cambio en la tensión mecánica en la capa. Se sabe que las capas de a-C:H crecen bajo una significativa tensión compresiva intrínseca. Se ha

publicado que las capas tienden a pelarse y romperse cuando crecen por encima de un cierto grosor [Seth et al. (1992)].

Onodera et al. (1991) estudian el proceso de grafitización calentando las capas de α -C:H bajo presiones de varios GPa. La temperatura a la cual se grafitiza el carbono disminuye a medida que la presión aumenta. Estos experimentos ponen de manifiesto que el proceso de grafitización está influenciado de alguna manera por la presión en las capas por lo que la tensión a la que están sometidas durante el depósito puede influir en el crecimiento de las mismas.

Una posible explicación para la presencia de la capa superficial en la figura 3.3 sería que la tensión intrínseca varíe con el grosor de la capa [Chopra (1969)]. Cuando se alcanza un grosor límite, la tensión en la capa puede favorecer una estructura más tipo-grafito.

El aumento del grosor límite con el potencial de auto-polarización puede deberse a la variación de la tensión con la velocidad de crecimiento [Chopra (1983)] o a la reducción en el contenido de hidrógeno (los resultados aportados por Seth et al. (1992) indican que el H está relacionado con la tensión en las capas) (el contenido de H en estas capas decrece cuando el voltaje del sustrato aumenta [Serra et al. (1991), Serra (1991)]).

3.4 Comparación de los resultados obtenidos en diferentes series muestras

Tabla 3.2 Espesor de la muestra d , espesor de la capa superficial d_s , límite del grosor de la capa antes que ocurra la degradación d_l y ritmo de crecimiento v_g de las capas depositadas con potencial de auto-polarización V_{ap} sobre substrato refrigerado.

Muestra	V_{ap} (V)	d (μm)	d_s (μm)	d_l (μm)	v_g (nm/min)
R-1	200	0.64	0.13	0.51	4
R-2	300	0.78	0.24	0.54	8
R-3	450	0.75	0.19	0.56	10
R-4	650	1.30	0.20	1.10	20
R-5	750	1.13	0.12	1.01	22
R-6	950	0.50	0	--	18
R-7	1200	0.37	0	--	20

3.4.3 Transición Si-C

Un perfil en profundidad por erosión atómica nos proporciona una colección de intensidades en función del tiempo de ataque. En general, es deseable la representación de esas mismas intensidades en función de la profundidad, es decir, distancia desde la superficie. Para conseguir la transformación de tiempo a distancia es necesario conocer el ritmo de erosión en cada instante del tiempo de ataque representado en el perfil inicial. La transformación es inmediata en el caso trivial en que el ritmo de erosión es constante y conocido en todo el análisis. En nuestro caso no cabe esperar que el ritmo de erosión en la intercara sea constante ni tampoco de un valor fácilmente calculable, por lo tanto, el grosor exacto de la transición Si-C es desconocido. Por este motivo, se expresa la anchura de la transición en minutos de ataque en las condiciones de análisis especificadas tal como

se obtiene directamente del perfil, y que se supondrá proporcional al grosor de la transición.

La anchura de la transición Si-C como función del potencial de auto-polarización está representado en la figura 3.7 para las series de muestras depositadas sobre substratos no refrigerados y refrigerados respectivamente. La anchura de la transición presenta un máximo en ambas series alrededor de 450 V, donde la razón entre C_2 y C_3 (Figura 3.4) presenta un mínimo.

La comparación de los datos de ambas series muestra como la refrigeración produce un importante efecto de ensanchamiento de la transición, excepto para potenciales bajos. La anchura de la transición Si-C de la capa depositada sobre substrato refrigerado con potencial a 450 V, es más del doble que aquella de la no refrigerada. El valor de la anchura evaluado aproximadamente a partir del tiempo de ataque y del valor del ritmo de erosión en el carburo de silicio (0.6 nm/min en nuestras condiciones) es de unos 70 nm para el máximo en la figura 3.7.

Las capas de la serie refrigerada son relativamente gruesas, con espesores que varían entre 370 y 1300 nm. En el tiempo necesario para obtener los perfiles en profundidad correspondientes a esta serie, el cráter que va produciendo la erosión atómica puede ir perdiendo el paralelismo con respecto al plano de la intercara, produciéndose un efecto aparente de ensanchamiento de la misma. Este efecto representa un error aditivo en los datos de la serie refrigerada expresados en la curva superior de la figura 3.7. A fin de realizar una valoración de este error, se ha medido la profundidad de los cráteres en diferentes zonas del fondo y en diferentes direcciones. El tiempo de ataque que corresponde al ensanchamiento de la intercara se ha evaluado como la máxima diferencia de la profundidad del cráter entre dos puntos del mismo dividido por el ritmo de erosión en el Si. En nuestras condiciones experimentales, el ritmo de erosión en el Si es menor que en la capa y por tanto el ensanchamiento correspondiente estimado será mayor que considerando el ritmo de erosión en la capa. El resultado fue de 13 min como máximo, por lo que este efecto no cambia cualitativamente los resultados en la figura 3.7. En cuanto al ensanchamiento producido por la mezcla atómica, este es de aproximadamente 6 nm, por lo que su contribución es poco significativa.

3.4 Comparación de los resultados obtenidos en diferentes series muestras

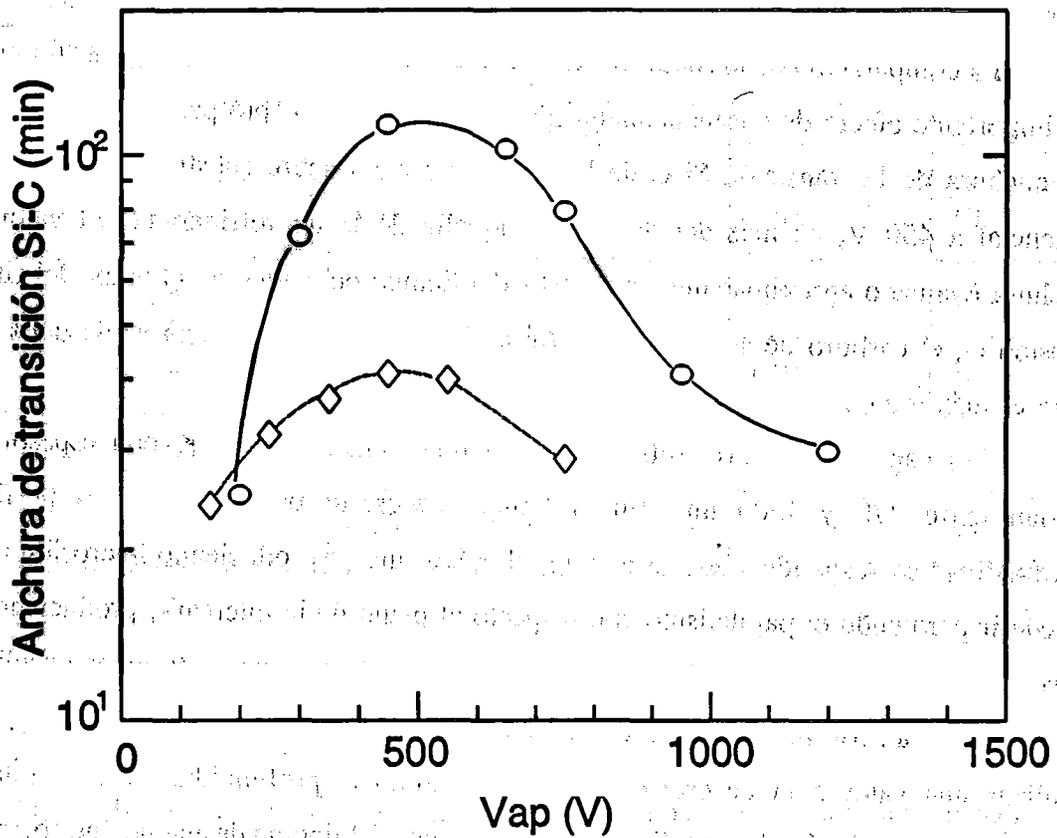


Figura 3.7. Anchura de la transición Si-C en función del potencial de autopolarización en las series de muestras depositadas sobre sustratos no refrigerados (◻) y refrigerados (◻).

Las anchuras de transición obtenidas en las capas depositadas a 450 V se representan en la figura 3.8 en función de la temperatura de sustrato. Se puede ver que la anchura de la transición es similar para las capas depositadas entre 440 K y 615 K.

La gruesa transición entre carbono y silicio es debida principalmente a la presencia de silicio en la capa de a-C:H. El grosor debido a la capa de mezcla producida en el sustrato en la primera etapa del crecimiento debido a la implantación de fragmentos de hidrocarburos, es del orden de un nanómetro [Kawasaki et al. (1991)], por tanto, la contribución que cabe esperar es muy pequeña.

Aparentemente, la presencia de silicio en la capa de a-C:H depende de dos procesos. El primero es la mezcla de los átomos de silicio y de carbono, debido principalmente al proceso de erosión atómica y a la incorporación de Si al plasma, proceso que ocurre simultáneamente al crecimiento de la capa. El incremento del potencial de auto-polarización realza la erosión atómica al aumentar el flujo de iones y la energía de los mismos. Probablemente esto provoca el incremento de la anchura de la transición al incrementar el potencial hasta el valor de 450 V.

El segundo proceso es la reabsorción de Si presente en el plasma. Dos factores que influyen este proceso son la temperatura del sustrato y la energía depositada por los fragmentos de hidrocarburos e iones del plasma. Los átomos de silicio erosionados en un paso del crecimiento serán parcialmente re-adsorbidos sobre la superficie en el próximo paso. Se propone que un valor relativamente bajo de la "temperatura superficial" favorece la absorción de silicio. Para valores del potencial mayores que 450 V, con el incremento de energía que se deposita en la superficie disminuye la absorción de Si y la anchura de la transición disminuye.

El incremento de la anchura de la transición al refrigerar los sustratos muestra el importante efecto de la evacuación de energía desde la superficie. El ritmo de evacuación de la energía es apreciable cuando los sustratos se refrigeran, de lo que resulta una superficie relativamente fría y una transición más gruesa. Los valores de la anchura de transición Si-C para las capas depositadas sobre sustratos no refrigerados o calentados entre 440 K y 615 K son similares. En este rango de temperatura el grosor de la transición viene limitado por el valor del potencial de auto-polarización.

3.4 Comparación de los resultados obtenidos en diferentes series muestras

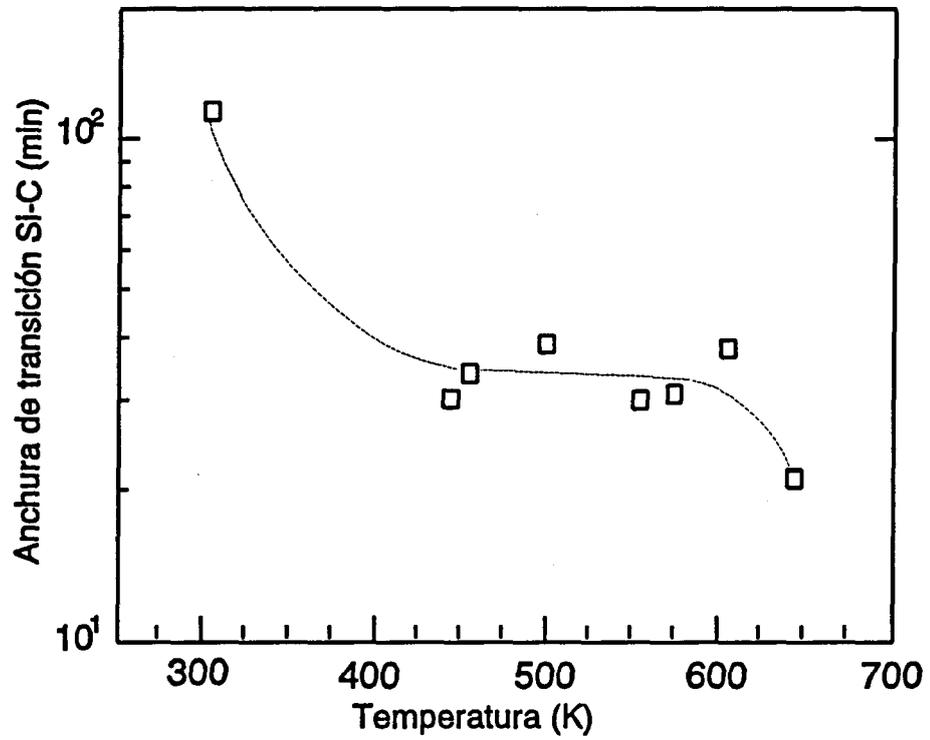


Figura 3.8 Anchuras de transición obtenidas en las capas depositadas a 450 V en función de la temperatura de sustrato.

3.4.4 Ritmo de erosión

Se sabe que el ritmo de erosión de una superficie bajo el bombardeo iónico depende de forma compleja de las condiciones de ataque así como de las propiedades físicas y químicas de la muestra en estudio. Por este motivo el ritmo de erosión, además de ser necesario para calibrar los perfiles en profundidad, es un parámetro sensible a variaciones estructurales y por tanto útil para la caracterización del material. Como se ha demostrado en los apartados anteriores, en las capas analizadas existen diferencias estructurales entre series y entre capas por lo que cabría esperar que el ritmo de erosión, fijadas nuestras condiciones de ataque, refleje también estas diferencias.

El ritmo de erosión total de las capas de a-C:H se ha obtenido con la medida del grosor de los cráteres de erosión atómica y el tiempo total de ataque en los perfiles de SIMS. Los valores se han calculado descontando la distancia penetrada en el sustrato ya que el ritmo de erosión en el Si es conocido. El ritmo de erosión total obtenido es un promedio entre los ritmos de erosión en la capa y en la zona interfacial respectivamente.

En la figura 3.9 está representado el ritmo de erosión total en función del potencial de auto-polarización en las dos series de capas depositadas sobre sustratos no refrigerados y refrigerados respectivamente. El ritmo de erosión presenta un mínimo alrededor de 450 V en ambas series de capas. Este comportamiento se puede deber a que el ritmo de erosión en la capa de a-C:H sea apreciablemente mayor que en la intercara, y por tanto, esta zona podría tener una gran contribución en el valor del ritmo de erosión total. La variación del ritmo de erosión total reflejaría en realidad los diferentes grosores de la intercara de manera inversa, y por tanto, aparece el mínimo del ritmo de erosión en la misma capa donde se tiene la máxima anchura de transición (figura 3.7). El comportamiento del ritmo de erosión es semejante en ambas series, aunque puede apreciarse como la serie correspondiente a sustrato no refrigerado tiene una variación más rápida del ritmo de erosión con el potencial a partir de 450 V. Para otras comparaciones, por ejemplo entre mínimos, hay que tener en cuenta los diferentes espesores de las capas. En la serie de capas correspondiente a sustrato calentado no se observa una dependencia concreta del ritmo de erosión con la temperatura, el valor medio se mantiene por encima de 2 nm/min.

3.4 Comparación de los resultados obtenidos en diferentes series muestras

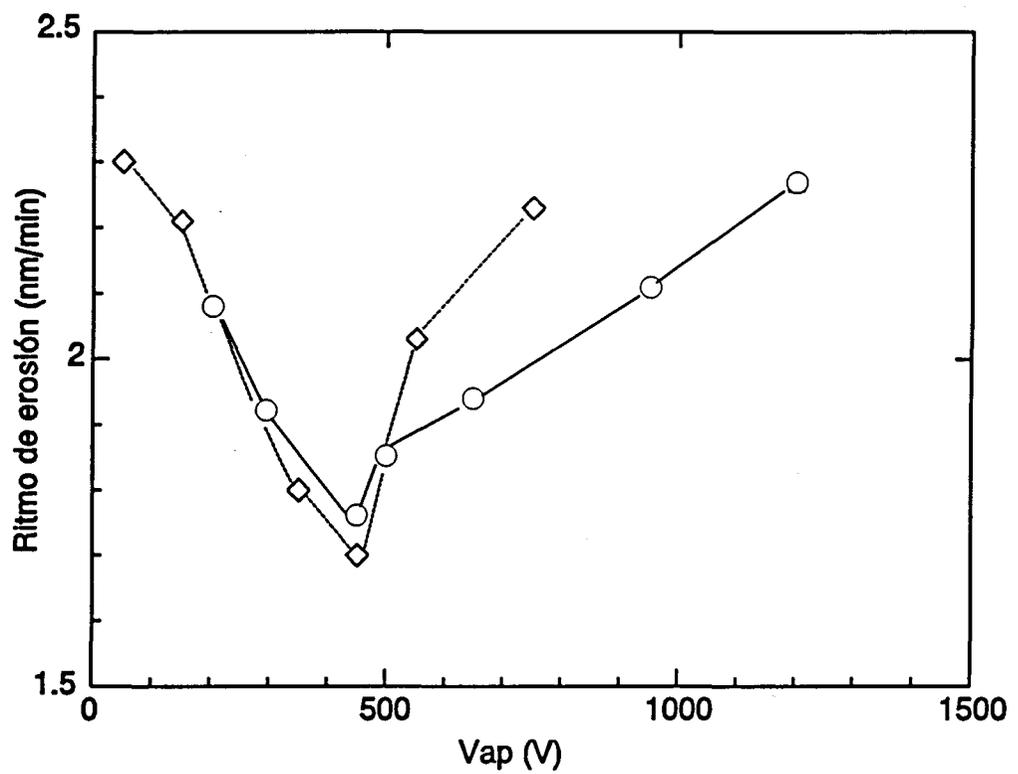


Figura 3.9 Ritmo de erosión en función del potencial de auto-polarización en las series de muestras depositadas sobre sustratos no refrigerados (◊) y refrigerados (○).

A fin de valorar si el comportamiento del ritmo de erosión corresponde a las variaciones de anchura de la transición Si-C, o si por el contrario, refleja transformaciones entre una estructura tipo diamante y la estructura gráfica menos densa, se indica que en el primer caso, debería notarse la contribución parcial del ritmo de erosión de la capa ya que los grosores de las mismas son muy diferentes entre capas y entre series. Si la capa es más delgada el ritmo de erosión total será menor que en capas gruesas para una misma anchura de transición y viceversa. Por otro lado, se observa en la figura 3.7 que la anchura de la transición experimenta un fuerte efecto en la zona del máximo como consecuencia de la refrigeración del substrato durante el crecimiento. Este efecto no se aprecia en la zona del mínimo pero si parece haber una tendencia a aumentar en las zonas a ambos lados del mínimo para las capas no refrigeradas, lo cual está en concordancia, al menos cualitativamente con que las capas no refrigeradas son más delgadas.

Para determinar de forma más cuantitativa si la variación del ritmo de erosión total viene determinado por la anchura de la transición, se intentará valorar los ritmos de erosión en la capa y en la intercara para hacer una estimación del ritmo de erosión total y compararlo con el obtenido en la figura 3.9. El ritmo de erosión en la intercara debe ser menor o igual al mínimo del conjunto de valores (1.7 nm/min), mientras que el ritmo de erosión en la capa será mayor o igual al valor máximo (2.3 nm/min). Según estimaciones realizadas en otros experimentos, el ritmo de erosión en el carburo de silicio es 0.6 nm/min (en nuestras condiciones de análisis), ligeramente menor que en el Si (0.66 nm/min).

Para realizar la estimación de como la transición contribuye al ritmo de erosión total se han adoptado los valores de 0.6 nm/min en la transición (suponiendo que toda la transición es carburo de silicio) y 2.3 nm/min (máximo valor en figura 3.9) en la capa de forma constante. Los valores que se obtienen se expresan en la tabla 3.3 en los que se puede ver que el ritmo de erosión total varía entre 1.8 y 2.2 nm/min. Esta variación no explica toda la variación (1.7-2.3 nm/min) que se aprecia en la figura 3.9 aunque si justificaría el comportamiento de forma cualitativa.

3.4 Comparación de los resultados obtenidos en diferentes series muestras

Tabla 3.3 Estimación del ritmo de erosión total adoptando los valores de 0.6 nm/min en la transición y 2.3 nm/min en la capa de forma constante.

Muestra	V_{ap} (V)	d (μm)	dz/dt (nm/min)
R-1	200	0.64	2.16
R-2	300	0.78	1.99
R-3	450	0.75	1.83
R-4	650	1.30	2.02
R-5	750	1.13	2.05
R-6	950	0.50	2.01
R-7	1200	0.37	2.02

En base a los resultados y discusión anteriores se concluye que los datos sobre el ritmo de erosión total no son suficientemente representativos del ritmo de erosión en la capa, y por tanto las variaciones del mismo no pueden atribuirse a variaciones relativas en el número de enlaces sp^3 y sp^2 en las capas aunque no se descarta que ello se pueda determinar en medidas más precisas del ritmo de erosión en la capa que excluyan la contribución de la intercara.

3.5 Resumen

Se han analizado por SIMS, capas finas de a-C:H depositadas sobre silicio mediante plasma de RF. Se ha investigado la relación entre algunas intensidades de iones secundarios y las características estructurales de las capas. Se ha estudiado la razón entre las señales C_2 y C_3 , y la anchura de la transición Si-C en función del potencial de auto-polarización y de la temperatura de substrato, así como la homogeneidad en profundidad de las capas de carbono.

En este estudio se ha demostrado que el uso de iones primarios de oxígeno a una energía de 3 keV son condiciones favorables para la caracterización estructural de capas de a-C:H junto a la detección de las especies secundarias positivas C_2^+ y C_3^+ , que en estas condiciones reflejan diferentes proporciones en las cantidades de enlaces sp^3 y sp^2 presentes en el material, es decir, diferentes cantidades de estructuras tipo-diamante y graffíticas. En estas condiciones también se obtiene un ritmo de erosión suficiente para limitar la duración de los perfiles a un tiempo razonable, a la vez que se mantiene una sensibilidad suficiente para los elementos a medir.

En la razón entre las intensidades C_2 y C_3 , se observa un mínimo para las capas crecidas con potencial de auto-polarización de 450 V, tanto en la serie de capas crecidas sobre substrato no refrigerado como en las de substrato refrigerado, lo que indica que en estas condiciones las capas crecen con una estructura más rica en enlaces sp^3 y por tanto son de mejor calidad, lo cual está de acuerdo con la caracterización de las mismas capas mediante otras técnicas. La razón entre las señales C_2 y C_3 , en función de la temperatura de substrato, es esencialmente constante entre 440 K y 615 K.

En base a los datos obtenidos y a los antecedentes citados se atribuye a la energía de los iones incidentes el papel de activar las reacciones entre las especies radicales absorbidas y una erosión atómica selectiva de las especies graffíticas. Todos estos efectos alcanzan una mayor eficacia en la formación de la estructura tipo-diamante a 450 V según nuestro sistema experimental de fabricación de las capas.

En las muestras no refrigeradas se obtienen valores más altos que en las refrigeradas. Este resultado indica que si la energía aportada por los iones del plasma sobre

la superficie es evacuada para mantener una "temperatura superficial" relativamente fría; se favorece el crecimiento de la capa con una estructura más tipo-diamante.

Las señales de SIMS de los constituyentes principales en los perfiles en profundidad son constantes en toda la capa de carbono. La razón entre las señales C_2 y C_3 es constante en una región profunda pero crece al tender hacia la superficie, lo que indica que la capa crece con una estructura más gráfica después de un grosor límite.

El grosor límite antes de que ocurra la degradación (d_l), para las capas depositadas sobre sustratos refrigerados es de unos $0.5 \mu\text{m}$ en las capas depositadas a voltajes de hasta 450 V y se incrementa en un factor de aproximadamente dos para voltajes mayores.

El examen de los datos parece indicar que existe una correlación entre el grosor límite y la velocidad de crecimiento o/y el contenido de hidrógeno, tal que, d_l crece cuando v_g crece y el contenido de H disminuye

Este cambio estructural a partir de un cierto grosor no parece explicarse teniendo en cuenta el incremento en la resistencia térmica de la capa al crecer, mientras que sí podría estar relacionado con el cambio en la tensión compresiva intrínseca que tiene lugar durante el crecimiento de las capas.

La presencia de Si se detecta dentro de la capa durante un tiempo de ataque largo. Aparentemente, la mezcla del silicio con los átomos de carbono esta originada por la erosión atómica que ocurre simultáneamente con el crecimiento de la capa junto a la posterior absorción de átomos de Si erosionados. La anchura de la transición en función del potencial de auto-polarización presenta un máximo alrededor de 450 V tanto en la serie de muestras depositadas sobre sustratos no refrigerados como refrigerados. Para las capas depositadas sobre sustratos refrigerados, la anchura de la transición en el valor del máximo es mayor que el doble del valor en las de sustrato no refrigerado.

El incremento del potencial de sustrato realiza la erosión atómica. Probablemente esto provoca en un primer proceso el incremento de la anchura de la transición al incrementar el potencial hasta el valor de 450 V. El segundo proceso es la reabsorción de Si presente en el plasma. Dos factores que influyen este proceso son la temperatura del sustrato y la energía depositada por los fragmentos de hidrocarburos. Los átomos de silicio pulverizados en un paso de crecimiento serán parcialmente absorbidos sobre la

superficie en el próximo paso. Se propone que un valor relativamente bajo de la "temperatura superficial" favorece la absorción de silicio.

El incremento de la anchura de la transición al refrigerar los substratos muestra el importante efecto de la evacuación de energía desde la superficie. El ritmo de evacuación de la energía es mayor cuando los substratos se refrigeran, de lo que resulta una superficie relativamente más fría y una transición más gruesa. Los resultados para substratos no refrigerados o calentados entre 440 K y 615 K son similares. En este rango de temperatura el grosor de la transición viene limitado por el valor del potencial de auto-polarización.

El grosor de la transición Si-C es de unos 70 nm en la capa con mejores propiedades, la depositada a 450 V sobre substrato refrigerado.

Se ha determinado el ritmo de erosión con la medida del grosor de los cráteres de erosión atómica y el tiempo total de ataque en los perfiles de SIMS, dando valores entre 1.7 nm/min y 2.3 nm/min. El ritmo de erosión presenta un mínimo alrededor de 450 V en las dos series de capas depositadas sobre substratos no refrigerados y refrigerados respectivamente. Este comportamiento se atribuye a la influencia de la capa de SiC, siendo el ritmo de erosión en esta bastante más bajo que en la capa.

En la serie de capas correspondiente a substrato calentado no se observa una dependencia concreta del ritmo de erosión con la temperatura, y el valor medio se mantiene por encima de los 2 nm/min.

Referencias

- 1 Angus J.C. y F. Jansen, *J. Vac. Sci. Technol.* A6 (1988) 1778.
- 2 Angus J.C., P. Koidl y S. Domits, en *Plasma Deposited Thin Films*, Eds. J. Mort y F. Jansen, CRC, Boca Ratón, (1986).
- 3 Ashida K., K. Kanamori y Watanabe, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6 (1988) 2232.
- 4 Banks B. y S. Rutledge, *J. Vac. Sci. Technol.*, 21 (1982) 807.
- 5 Benninhoven A., F.G. Rüdener y H.W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, (Wiley, New York 1987).
- 6 Brédas J.L. y G.B. Street (1987) en *Amorphous Hydrogenated Carbon Films*, eds. P. Koidl y P. Oelhafen, MRS Symposia Proceedings, 17, (Strasbourg, (1987) p. 237.
- 7 Briggs D., A. Brown y J.C. Vickerman, *Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry*, (Wiley, New York, 1989).
- 8 Cuomo J.J., D.L. Pappas, J.P. Doyle, J. Bruley y K.L. Saenger, *Plasma and Laser Processing of Materials* ed. K. Upadhy, (The Mineralas, Metals & Materilas Society, 1991) p.165.
- 9 Chopra K.L., *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill, (New York, 1969).
- 10 Chopra K.L. y I. Kaur, *Thin Film Device Applications*, (Plenum Press, New York, 1983).
- 11 Chourasia A.R., D.R. Chopra, S.C. Sharma, M. Green, C.A. Dark y R.C. Hyer, *Thin Solid Films*, 194 (1990) 1079.
- 12 Deshpandey C.V. y R.F. Bunshah, *J. Vac. Sci. Technol*, A7(3) (1989) 2294.
- 13 Dischler B. en *Amorphous Hydrogenated Carbon Films*, eds. P. Koidl y P. Oelhafen, MRS Symposia Proceedings, 17, (Strasbourg, (1987) p. 189.
- 14 Erck R.A., G.R. Fenske y A. Erdemir, *Plasma and Laser Processing of Materials* ed. K. Upadhy, (The Mineralas, Metals & Materilas Society, 1991) p. 315.
- 15 Fujii K., S.H. Yokota y N. Shoata, en *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 75, Materials Research Society (1987).

- 16 Garcia-Cuenca M-V, C. Serra, F. López y J.L. Morenza, *Thin Solid Films*, **205** (1991) 43.
- 17 García-Cuenca *Thin Solid Films*, **205** (1991) 43.
- 18 Hsu W.L., *J. Vac. Sci. Technol*, **A6** (1988) 1803.
- 19 Kasi S.R., H. Kang y J.W. Rabalais, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6** (1988) 1788.
- 20 Kawasaki M., G.J. Vandesop y G.A. Somorjai, *Surface Science*, **260** (1992) 85.
- 21 López F., M.V. García-Cuenca y J.L. Morenza, en: *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VIII*, eds. A. Benninoven, K.T.F. Janssen, J. Tümpner y H.W. Werner (Wiley, New York, 1992) p. 459.
- 22 López F., M.V. García-Cuenca, C. Serra y J.L. Morenza, *Diamond and Related Materials*, (1993) en prensa.
- 23 McKenzie D.R. y L.M. Briggs, *Solar Energy Materials*, **6** (1981) 97.
- 24 Mirtich M.J, D.M. Swec y J.C. Angus, *Thin Solid Films*, **131** (1985) 245.
- 25 Onodera A., Irie Y. y Hihashi K., *J. Appl Phys.* **69** (1991) 2611.
- 26 Pastel P.W. y W.J. Varhue, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9** (1991) 1129.
- 27 Pirker K., R. Schallauer y W. Fallmann, *Thin Solid Films*, **138** (1986) 21.
- 28 Reed N.M, en *Secondary Ion Mass Spectrometry*, eds. J.C. Vickerman, A. Brown y N.M. Reed, (Oxford University Press, Oxford, 1989) p. 186.
- 29 Reed N.M. y J.C. Vickerman, en *Practical Surface Analysis, Vol.2*, eds. D. Briggs y M.P. Seah, (Wiley, New York, 1992) p. 303.
- 30 Robertson J. y P. O'Reilly en *Amorphous Hydrogenated Carbon Films*, eds. P. Koidl y P. Oelhafen, MRS Symposia Proceedings, **17**, (Strasbourg, (1987) p. 259.
- 31 Sander P., M. Altebockwinkel, L. Wiedmann, A. Benninoven, R.E. Sah y P. Koidl, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5** (1987) 1470.
- 32 Sander P., M. Altebockwinkel, W. Storm and A. Benninoven, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **7** (1989) 517.
- 33 Serra C., E. Pascual, F. Maas y J. Esteve, *Surf. Coat. Technol.*, **47** (1991) 89.

Referencias

- 34 Serra C., *Tesis Doctoral*, Universitat de Barcelona, (1991).
- 35 Seth J., R. Padiyath y S.V. Babu, *J. Vac. Sci. Technol.* A10 (1992) 284.
- 36 Sunil D., V.D. Vankar y K.L. Chopra, *J. Appl. Phys.*, 69 (1991) 3719.
- 37 Tamor M.A. y C.H. Wu, en *Technology Update on Diamond Films*, Eds. R.P. Chang, D. Nelson y A. Hiraki, MRS Symposia Proceedings , San Diego, California, (1989) p. 163.
- 38 Vandentop G.J., M. Kawasaki, K. Kobayashi y G.A. Somorjai, *J. Vac. Sci. Technol.* A9 (1991) 1157.
- 39 Vedovotto N., J.M. MacKowski, R. Pignard, E.Cornil y P. Collardelle, en *Amorphous Hydrogenated Carbon Films*, eds. P. Koidl y P. Oelhafen, MRS Symposia Proceedings, 17, (Strasbourg, (1987) p. 153.
- 40 Wang M., X. Jiang y B. Stritzeer, *Thin Solid Films*, 197 (1991_a) 57.
- 41 Wang Y., H. Chen y W. Hoffman, *J. Vac. Sci. Technol.* A9 (1991_b) 1153.
- 42 Weissmantel C., en *Thin Films from Free Atoms and Particles*, ed. K.J. Klabunde, Ap, 153, (1985).
- 43 Wittmaack K., en *Practical Surface Analysis, Vol.2*, eds. D. Briggs y M.P. Seah, (Wiley, New York, 1992) p. 164.
- 44 Wu X.M., C.S. Ares Fang, G.R. Yang, I. Hill y T.-M. Lu, *J. Vac. Sci. Technol.* A9 (1991) 2986.
- 45 Yang X.-Q., M.W. Ruckman, T.A. Skotheim, M. den Boer, Y. Zheng, A.R. Badzian, T. Batdzian, R. Messier y A.R. Srivatsa, *J. Vac. Sci. Technol.* A9 (1991) 1140.