

MEDICION DE EROSION IONICA DE PELICULAS DELGADAS CON PIXE.

A. Oliver, J. Miranda y F.J. Ruiz

Instituto de Física
 Universidad Nacional Autónoma de México.
 Ap. Postal 20-364
 México, D.F. 01000

Se muestra cómo la Emisión de Rayos X Inducida por Protones (PIXE), puede aplicarse al estudio de la erosión de películas delgadas por impacto de iones pesados de bajas energías. Para ello se utilizan películas delgadas de cobre evaporadas en aluminio, irradiadas con iones de argón con energías 4.6 y 5 keV. Utilizando protones con energías de 400 a 700 keV, se observa que PIXE puede medir cambios en los espesores de decenas de angstroms. Los valores de los rendimientos de erosión (sputtering yields) observados con PIXE coinciden, dentro de los errores experimentales, con los que se reportan en la literatura, con los predichos teóricamente, y con los calculados mediante el programa de simulación TRIM.

INTRODUCCION.

La Emisión de Rayos X Inducida por Protones (PIXE) es una técnica de análisis multielemental, que en los últimos veinte años ha mostrado un desarrollo notable [1]. Esto se debe principalmente a sus múltiples ventajas, como son la no destructividad, posibilidad de detección de elementos con número atómico mayor o igual a 13 y bajo ruido. Por ello, sus áreas de aplicación se extienden desde la arqueología hasta estudios de contaminación [2]. Sin embargo, hasta la fecha se considera que PIXE es una técnica que difícilmente proporciona información sobre perfiles de concentración en profundidad.

Las técnicas que tradicionalmente se utilizan para obtener información sobre perfiles de profundidad son la Retrodispersión de Rutherford (RBS), la Espectroscopía de Electrones Auger (AES), y la Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios (SIMS). RBS es ideal para la medición de muestras consistentes en elementos pesados que estén inmersos en matrices de elementos ligeros [3]. AES da mejores resultados con elementos ligeros, y tiene muy buena resolución en profundidad, debido a las bajas energías de los electrones analizados [4]. Lo mismo puede decirse de SIMS, que además puede proporcionar información sobre concentraciones de hidrógeno [4].

Aunque se ha afirmado que PIXE no

da información en profundidad [4], debido esencialmente a que la mayor parte del trabajo efectuado con esta técnica ha sido con protones de energías entre 1 y 3 MeV, su aplicación en los últimos años con protones de energías menores que 1 MeV ha demostrado que, en principio, sí es posible obtener perfiles de concentración con PIXE [5, 6]. No obstante, su uso en esta dirección se encuentra todavía incompleto. Una de las limitaciones se refiere al desconocimiento de las resoluciones en profundidad que se pudieran alcanzar con PIXE.

El objetivo de este trabajo es, entonces, mostrar las posibles resoluciones en profundidad de PIXE, mediante la medición de rendimientos de erosión (sputtering yields) en películas de cobre por iones de argón, utilizando protones con energías menores que 1 MeV para el análisis de las películas.

ESTABLECIMIENTO DEL METODO.

El proceso físico básico de PIXE consiste en la transferencia de energía por el proyectil a un electrón de capas profundas de un átomo situado en el blanco. El electrón es expulsado del átomo, quedando éste con una vacante, la cual se llena con otro electrón de capas superiores; la energía excedente es emitida por uno de entre una serie de procesos, que incluyen la emisión de un fotón de rayos X. La energía de este fotón es característica del átomo emisor.

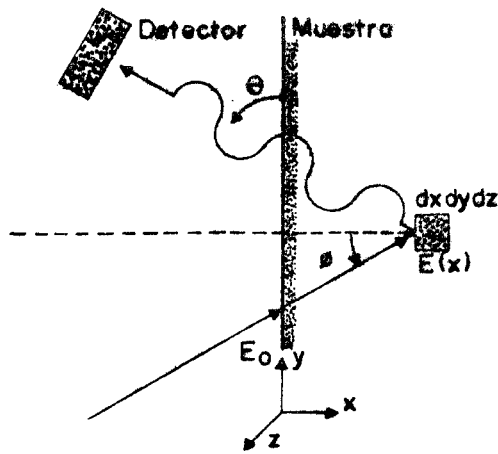


Fig. 1. Geometría para la obtención del número de rayos X producidos por la incidencia de una haz de protones de energía inicial E_0 .

El número de fotones provenientes de un elemento particular, registrados por el detector, depende de la cantidad de átomos del elemento en la muestra, de la eficiencia del sistema de detección, del número de iones incidentes, de la absorción que sufren los rayos X en la muestra, y de la probabilidad con que se produce la emisión de rayos X en el proceso arriba descrito. Con ayuda de la Fig. 1, puede verse que el número de rayos X producidos por un elemento de volumen $dx dy dz$, ubicado a una profundidad x en la muestra, y que son detectados, está dado por la ecuación:

$$dN_x = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon \sigma_x(E(x)) P(y, z) n(x, y, z) \times e^{-\mu x \csc \theta} dx dy dz, \quad (1)$$

donde Ω es el ángulo sólido subtendido por el detector; ε es la eficiencia de éste; σ_x es la sección eficaz de producción de rayos X, y que es una función de la energía del protón, $E(x)$; $P(y, z)$ es la distribución espacial de intensidad del haz en el plano (y, z) ; $n(x, y, z)$ la distribución del elemento de interés dentro de la muestra; $\exp(-\mu x \csc \theta)$ es la absorción de la radiación, con μ el coeficiente másico de absorción del blanco sobre la línea medida. La energía $E(x)$ se puede calcular mediante la ecuación:

$$E(x) = E_0 - \int_0^{x \sec \theta} \frac{dE}{dx} dx, \quad (2)$$

en la cual E_0 es la energía de

incidencia del protón, y dE/dx es el poder de frenamiento de la muestra sobre el proyectil.

Si se supone que tanto el haz como el blanco presentan una distribución uniforme en el plano (y, z) , se puede obtener el número total de rayos X detectados integrando la ecuación (1):

$$N_x = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon P \int_0^{x_{\max}} \sigma_x(E(x)) n(x) e^{-\mu x \csc \theta} dx. \quad (3)$$

Aquí, x_{\max} es la profundidad más allá de la cual dejan de producirse rayos X.

Ahora bien, PIXE puede dar información sobre la concentración de los elementos como función de la profundidad, siguiendo dos caminos diferentes: variando la producción de los rayos X o cambiando la absorción de éstos en su recorrido hacia el detector. La primera opción se logra con la variación de la energía original del proyectil, del ángulo de incidencia, de la naturaleza del proyectil, ó de la línea de rayos X medida. La segunda forma incluye cambio en el ángulo de detección, o el cambio de la línea detectada. La mayor parte de las medidas en esta dirección se han efectuado con variación de la energía y, en menor cantidad, con variación del ángulo de incidencia [5].

Para medir los rendimientos de erosión en películas con PIXE, es posible utilizar alguno de los métodos ya desarrollados para la medición de espesores de películas delgadas. En particular, para el caso de interés, sería útil el procedimiento presentado por Musket y Bauer [7]. En él, se mide el número de rayos X emitidos por la película, y se toma el cociente con el número de rayos X producidos por un blanco grueso con la misma composición que la película. Es decir, se obtiene la cantidad:

$$C \equiv \frac{N_{x, pel}}{N_{x, pat}} = \frac{\int_0^t \sigma_x(E(x)) e^{-\mu x \csc \theta} dx}{\int_0^{x_{\max}} \sigma_x(E(x)) e^{-\mu x \csc \theta} dx}, \quad (4)$$

donde $N_{x, pel}$ es el número de rayos X producidos por la película, $N_{x, pat}$ es el

número de rayos X producidos por el patrón, y t es el espesor de la película.

El cálculo numérico de C permite la construcción de curvas de esta magnitud como función del espesor, las cuales dan el valor de éste al medir experimentalmente C . Si se hacen mediciones de los espesores de una película antes y después de sufrir el decaído, es posible calcular los rendimientos de erosión, por medio de la ecuación:

$$Y = \frac{\pi N_A p e d^2 \Delta t}{4 A I T} \quad (5)$$

donde Y es el rendimiento de erosión, N_A es el número de Avogadro, p la densidad del material, e la carga del electrón, A la masa atómica del material, d el diámetro del haz de iones, I la corriente, T el tiempo de irradiación, y Δt el cambio en el espesor de la película.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Para llevar a efecto las mediciones de los rendimientos de erosión con PIXE, se utiliza el dispositivo experimental mostrado en la Fig. 2. En ella se

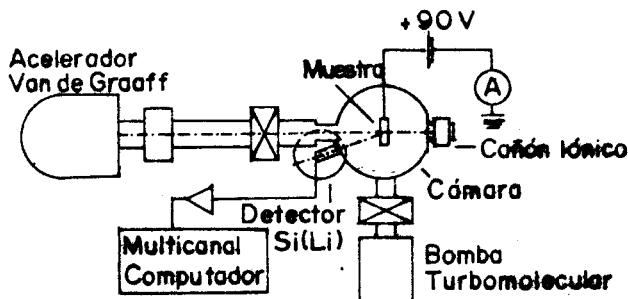


Fig. 2. Dispositivo experimental para la medición de erosión iónica con PIXE.

observa el acelerador Van de Graaff de 0.7 MeV del Instituto de Física, U.N.A.M. El haz de protones producido por el acelerador incide sobre la muestra, que está colocada sobre un portamuestras que permite girarla un ángulo de 180° , para poder irradiarla con la fuente de iones ubicada en el extremo opuesto de la cámara de dispersión. Los rayos X producidos en las muestras son captados por un detector Si(Li), después de atravesar una ventana de mylar, que separa el vacío en la cámara de la presión atmosférica. La señal producida, proveniente del detector, se recibe en un analizador multicanal luego de ser amplificada. Por otro lado, la corriente

de iones que produce la erosión se mide con un microamperímetro, debiendo polarizarse la muestra con un potencial de +90 V, para evitar la producción de electrones secundarios. El cañón de iones es el modelo AG2 de la VG Scientific.

Se evaporaron películas de cobre de alta pureza sobre sustratos de aluminio. Como muestra patrón se usó una lámina de cobre, también de alta pureza. Todas las muestras fueron bombardeadas con protones de energías 400, 500, 600 y 700 keV, y con dosis que oscilaron entre los 10 μC y los 70 μC , para tener estadística adecuada en los espectros. El ángulo de incidencia de los protones fue de 0° , y el ángulo de detección fue de 160° con respecto a la dirección original del haz. El vacío en la cámara era del orden de 3×10^{-6} torr. Los espectros de rayos X se tomaron antes y después de producir la erosión en las muestras con iones de argón. Las energías de estos iones fueron 4.6 y 5 keV. El diámetro del haz de iones de argón fue de 1.2 ± 0.1 cm.

Como referencia únicamente, se utilizó un perfilómetro Dektak para estimar el espesor original de las películas, que resultó ser aproximadamente de 950 Å.

El análisis de los espectros de rayos X se realizó manualmente, para reducir los errores en la determinación de las integrales de los picos. La línea de rayos X empleada fue la K_{α} de cobre. Debido a que el sustrato era de aluminio, contaminado con hierro, no se espera fluorescencia secundaria del cobre, debida a la radiación del sustrato.

Los espesores del cobre se obtuvieron a partir de curvas teóricas construidas con base en la ec. (4). Se utilizó la teoría ECPSSR de Brandt y Lapicki [8], con la corrección semiempírica de Rosato [9], para la sección eficaz de producción de rayos X; el ajuste analítico de Eppacher y Semrad [10] a las tablas de Janni [11] para el poder de frenamiento; y los coeficientes másicos de absorción dados por Burr [12]. Las curvas del cociente C como función del espesor de la película se pueden apreciar en la Fig. 3, para diversas energías de incidencia.

RESULTADOS.

El cociente C se obtuvo en dos

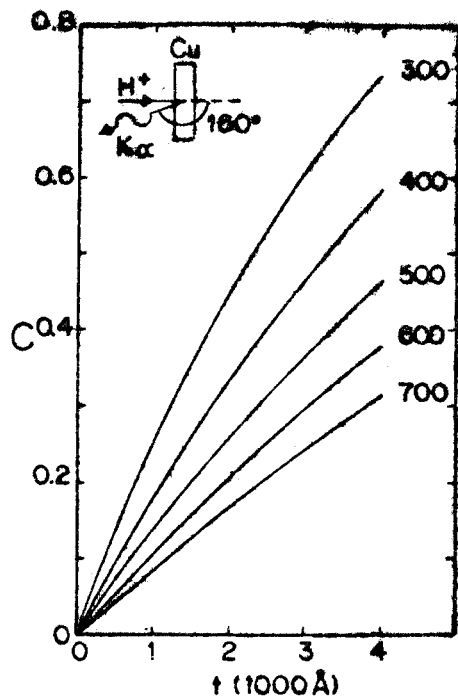


Fig. 3. El cociente C de la ec. (4), como función del espesor de la película, para el caso de cobre. La energía de incidencia de los protones, en keV, se muestra a la derecha de cada curva.

muestras, para calcular el rendimiento de erosión de las películas de cobre. La Fig. 4 muestra los resultados. La muestra 1 se bombardeó con iones de argón de 5 keV, con una corriente de 45 μ A durante 180 s. La muestra 2 se irradió con iones de 4.6 keV, siendo la corriente de 60 μ A, por un tiempo de 180 s. Se observa que los puntos experimentales se sitúan alrededor de espesores bien definidos, antes y después de las irradiaciones. Los espesores originales, el cambio en el espesor y el rendimiento de erosión calculado con la ec. (5), a partir de todos los datos ya mencionados, se dan en la Tabla 1.

Con el fin de apreciar la resolución de PIXE en la medida de espesores, se bombardearon además otras dos muestras para obtener perfiles de concentración confiablemente. En la primera (muestra 3), se usó una corriente pequeña, durante un tiempo corto, para ver cambios pequeños en el espesor. Para la segunda (muestra 4), se bombardeó en varias ocasiones, para poder estimar el mínimo espesor posible. Los resultados aparecen en la Fig. 5. Respecto a la muestra 3, se aprecia un cambio de aproximadamente 40 Å. En lo referente al espesor más pequeño que se midió, éste

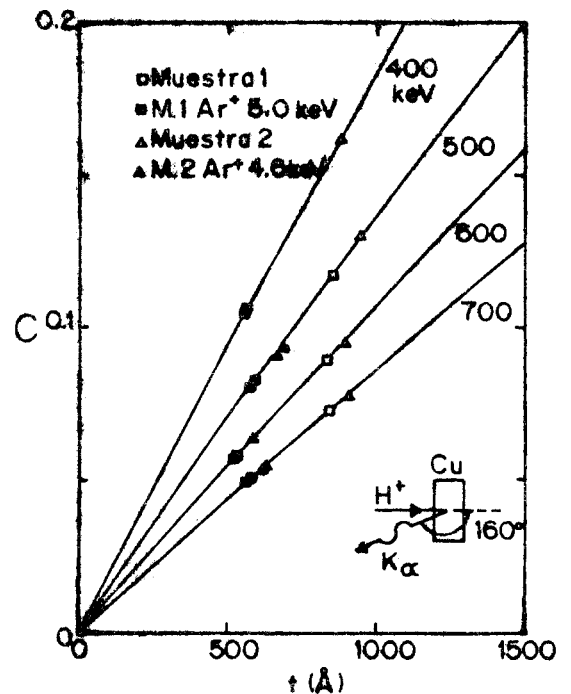


Fig. 4. El cociente C para películas de cobre. Se muestran puntos experimentales para dos muestras, antes y después de irradiarse con iones de argón de las energías señaladas. Las energías de incidencia de los protones se dan a un lado de cada curva. A partir de esta figura se obtienen los rendimientos de erosión dados en la tabla 1.

TABLA 1. Espesores y Rendimientos de Erosión de Películas de Cobre por Bombardeo con Iones de Argón.

Muestra	1	2
Energía (keV)	5	4.6
Espesor (Å)*	845±8	918±22
Δt (Å)	281±32	292±57
Y (at/ion)	5.3±1.1	4.1±0.8

*La incertidumbre se debe a la dispersión de los puntos experimentales.

fue de 258 ± 15 Å, para la muestra 4.

DISCUSION.

De acuerdo a lo mostrado en la Tabla 1, y a la medición realizada con el perfilómetro, se observa que la coincidencia entre los valores de los espesores originales es buena, lo que permite concluir que PIXE sí es confiable para la medición del espesor.

Por otra parte, es conveniente hacer una comparación de los valores

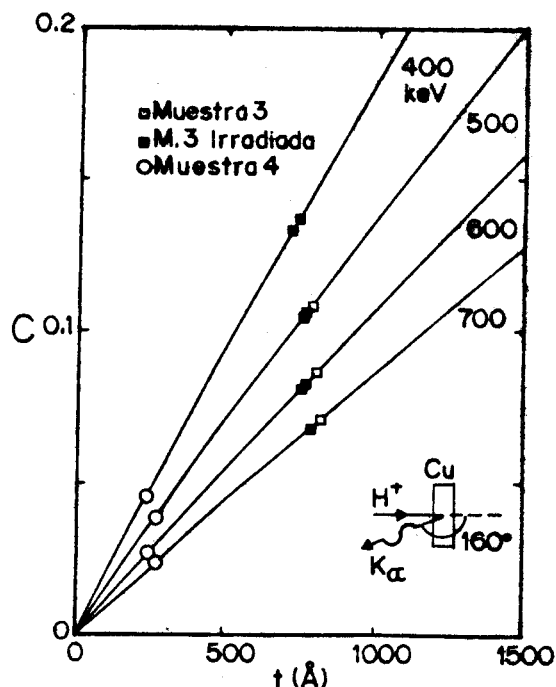


Fig. 5. El cociente C para películas de cobre. En este caso, se observan cambios pequeños del espesor, y espesores también pequeños.

Las cifras que aparecen en la Tabla 2 refuerzan la afirmación hecha anteriormente, en el sentido de que PIXE es confiable, puesto que proporciona resultados que están de acuerdo con las predicciones teóricas y otras medidas del rendimiento de erosión. Además, de los datos que se obtienen de la Fig. 5, se puede concluir que la resolución de PIXE es muy buena, en lo relativo a dos puntos: la medición del cambio de espesores, y la medición de espesores pequeños. Aun cuando el espesor de 250 Å de la muestra 4 es el más pequeño aquí presentado, debe señalarse que la resolución puede llegar hasta alrededor de los 50 Å, dependiendo además del elemento constituyente de la película.

Debe notarse también que la resolución mejora cuando la energía de los protones incidentes es baja. Esto se concluye a partir de la mayor pendiente que muestran las curvas de la Fig. 3 para las energías más bajas. La causa de esto es el aumento en el poder de frenamiento para energías bajas del protón, así como el rápido decremento de la sección eficaz de producción de rayos X a estas energías. Sin embargo, como precisamente la sección eficaz de producción de rayos X es muy pequeña, el tiempo requerido para la obtención de un

TABLA 2. Rendimientos de erosión de cobre por iones de argón.

	4.6 KeV	5 keV
Presente trabajo	4.1±0.8	5.3±1.1
Rol et al. [13]	5.0	5.6
Southern et al. [14]	5.2, 6.4 *	6.6
Yonts et al. [15]	6.0	6.2
Aprox. Impulso	4.8	4.8
Thompson	4.7	4.7
Sigmund	4.7	4.9
TRIM	5.039	5.526

* Medidas en dos muestras distintas.

obtenidos para el rendimiento de erosión, con valores esperados para esta magnitud desde puntos de vista teóricos, y con otras mediciones publicadas anteriormente. Para ello se puede ver la Tabla 2. Ahí se presentan los valores medidos por Rol et al. [13], Southern et al. [14] y Yonts et al. [15], así como los valores predichos por diversas teorías (aproximación de impulso, Thompson y Sigmund) [16]. Además, aparecen los resultados obtenidos con el programa de simulación TRIM [17]. Aunque la variación entre todos los datos es grande, la concordancia con los valores logrados en este trabajo es aceptable.

espectro con buena estadística aumenta mucho. Por otro lado, el cambio en el ángulo de incidencia puede mejorar la resolución, pues el protón atraviesa un espesor efectivo mayor.

Los resultados anteriores permiten concluir que PIXE a bajas energías puede proporcionar información de perfiles de concentración en profundidad, con cierta confiabilidad y una buena resolución. Aunque en el caso aquí mostrado se han utilizado métodos destructivos, como lo es la erosión iónica, la utilización de PIXE en este tipo de estudios ofrece grandes posibilidades.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen la colaboración del Sr. Karim López, por el manejo del acelerador y de todos los sistemas asociados.

REFERENCIAS.

- [1] S.A.E. Johansson y T.B. Johansson, Nucl. Instr. and Meth. 137, 473 (1976).
- [2] S.A.E. Johansson y J.L. Campbell, *PIXE. A Novel Technique for Elemental Analysis*. John Wiley and Sons, Nueva York, 1988.
- [3] W.K. Chu, M.A. Nicolet y J.W. Mayer, *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, Nueva York, 1978.
- [4] L.C. Feldman y J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. North-Holland Pub. Co., Nueva York, 1986.
- [5] I. Brissaud, J.P. Frontier y P. Regnier, Nucl. Instr. and Meth. B12, 235 (1985).
- [6] M. Jakšič, M. Vajič, S. Fazinič, D. Rendič, T. Tadič y V. Valkovič, Nucl. Instr. and Meth. B40/41, 643 (1989).
- [7] R.G. Musket y W. Bauer, J. Appl. Phys. 43, 4786 (1972).
- [8] W. Brandt y G. Lapicki, Phys. Rev. A23, 1717 (1981).
- [9] E. Rosato, Nucl. Instr. and Meth. A280, 365 (1989).
- [10] C. Eppacher y D. Semrad, Nucl. Instr. and Meth. B35, 109 (1988).
- [11] J.F. Janni, At. Data and Nucl. Data Tables 27, 147; 341 (1982).
- [12] A.F. Burr, *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Cleveland, 1975.
- [13] P.K. Rol, J.M. Fluit y J. Kistemaker, Physica 26, 1000 (1960).
- [14] A.L. Southern, W.R. Willis y M.T. Robinson, J. Appl. Phys. 34, 153 (1963).
- [15] O.C. Yonts, C.E. Normand y D.E. Harrison, J. Appl. Phys. 31, 447 (1960).
- [16] G. Carter y J.S. Colligon, *Ion Bombardment of Solids*. Heinemann Educational Books, Londres, 1968.
- [17] J.P. Biersack y L.G. Hagmark, Nucl. Instr. and Meth. 174, 257 (1980).