

## ANÁLISIS CON RESOLUCIÓN NANOMÉTRICA DE RECUBRIMIENTOS ULTRA-DELGADOS EN SUBSTRATOS DE SILICIO, UTILIZANDO DESCARGAS LUMINISCENTES DE RADIOFRECUENCIA PULSADA CON DETECCIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE TIEMPO DE VUELO.

*N. Bordel<sup>1</sup>, J. Pisonero<sup>1</sup>, R. Valledor<sup>1</sup>, J.I. Martín<sup>2</sup>, C. Quirós<sup>2</sup>, A. Hierro-Rodríguez<sup>2</sup>, L. Lobo<sup>3</sup>, A. Sanz Medel<sup>3</sup>, A. Tempez<sup>4</sup>, A. Licciardello<sup>5</sup>*

<sup>1</sup>Dpto. de Física. Univ. de Oviedo, c/ Gonzalo Gutierrez Quirós, 33600 Mieres. bordel@uniovi.es

<sup>2</sup>Dpto de Física. Univ. de Oviedo, CINN, 33007 Oviedo

<sup>3</sup>Dpto de Química Física y Analítica. Univ. de Oviedo, c/ Julian Claveria 8, 33006 Oviedo

<sup>4</sup>HORIBA Jobin Yvon, F-91160 Longjumeau, Francia

<sup>5</sup>Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, 95125 Catania, Italy

**Resumen:** En este trabajo se han preparado y analizado dos series de muestras formadas por un sustrato de Si sobre el que se han depositado bicapas Nb/Al en una de las series y Si/Co en la otra. La capa exterior en cada serie de muestras es de espesor fijo, 50 nm en el caso del Nb y 30 nm para el Si. La capa interna depositada sobre el sustrato tiene espesor variable desde 50 nm hasta 1 nm. Dichas muestras fueron analizadas mediante descarga luminiscente de radiofrecuencia pulsada con detección por espectrometría de masas de tiempo de vuelo para estudiar el potencial de esta técnica para el análisis de capas ultra-delgadas. Los resultados muestran que es posible analizar y resolver capas de espesores tan delgados como 1 nm. Los perfiles obtenidos por esta técnica se han comparado con los obtenidos mediante espectrometría de masas de iones secundarios.

**Palabras clave:** Descarga luminiscente, espectrometría de masas de tiempo de vuelo, capas delgadas, resolución en profundidad

### 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos materiales con recubrimientos delgados requiere de técnicas analíticas capaces de proporcionar su rápida caracterización mediante un análisis químico directo y sensible, junto con un alto poder de resolución en profundidad (en la escala de los nanómetros).

La espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) es una de las técnicas de espectrometría de masas más importantes para el análisis de superficies y de perfiles en profundidad [1]. SIMS permite obtener el perfil en profundidad de una muestra recubierta con una resolución en el orden de los nanómetros.

Por otra parte, las descargas luminiscentes (GDs) se utilizan como fuentes espectroquímicas primarias para el análisis directo de muestras sólidas, ya que ofrecen algunas propiedades interesantes como es el hecho de que la atomización y la ionización son procesos separados espacial y temporalmente [2]. El mecanismo de atomización de una muestra sólida en una GD mediante la erosión de modo estable y reproducible de su superficie, a través del bombardeo con iones de Ar<sup>+</sup> de baja energía (<50eV), es un factor fundamental para la obtención de perfiles en profundidad de alta resolución. La baja energía de los iones de Ar da lugar a que el proceso de erosión se produzca sin una alteración significativa de las capas atómicas, lo que es un prerrequisito básico para llevar a cabo el análisis de películas delgadas con alta resolución en profundidad [3,4].

Aunque las descargas habitualmente utilizadas operan en modo continuo (ya sea aplicando corriente continua (dc) o

radiofrecuencia (rf)), más recientemente, se han introducido las descargas luminiscentes pulsadas (dc o rf). En el modo pulsado es posible aplicar mayores potencias instantáneas con lo que se incrementan los procesos de atomización y de excitación/ionización sin producir la degradación térmica de la muestra. Además, la distribución temporal de la potencia aplicada crea un plasma dinámico, dando lugar a ciertos dominios temporales a lo largo del perfil del pulso de la descarga denominados “prepeak”, “plateau” y “afterglow”. En cada uno de estos dominios los mecanismos de ionización son diferentes, mostrando el plasma diferentes características [5].

El acoplamiento de las GDs a un espectrómetro de masas (MS) proporciona un instrumento con muy buenas prestaciones como son su capacidad para proporcionar información isotópica en un espectro relativamente simple o los bajos límites de detección alcanzados. Además, las GDs acopladas a analizadores de tiempo de vuelo (TOF) ofrecen un muestreo simultáneo de todos los iones con capacidad de detección multielemental así como una alta tasa de adquisición espectral lo que permite detectar señales transitorias [6, 7].

En este trabajo se ha investigado la capacidad de las descargas luminiscentes generadas con radiofrecuencia pulsada y acopladas a un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo para llevar a cabo el análisis directo de recubrimientos metálicos ultra-delgados (Nb/Al sobre Si y Si/Co sobre Si con espesores entre 1 y 50 nm). Todos los resultados se comparan con los obtenidos mediante SIMS.

## 2. EXPERIMENTAL

El instrumento RF-GD-TOFMS consiste en una unidad rf-GD de Horiba Jobin Yvon (Longjumeau, Francia). Esta unidad incluye el generador y el sintonizador de radiofrecuencia, conector de rf y la cámara de descarga. Esta unidad está acoplada a un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (Tofwerk, Suiza) El instrumento puede detectar un espectro de masas completo a una frecuencia de 100 kHz. El poder de resolución en masas es del orden de 3000 [8].

El ánodo para generar la descarga es un diseño basado en las GDs tipo Grimm desarrollado en EMPA (Suiza). Tiene un orificio de 4 mm de diámetro y un tubo de flujo de 2,5 mm. La muestra a analizar se coloca apoyada en una pieza cerámica contra el ánodo. La muestra se refrigera colocando un disco en la parte posterior de la muestra por el que circula un líquido a una temperatura inferior a 5°C [9].

El generador de radiofrecuencia puede funcionar en modo continuo y en modo pulsado. El ancho de pulso y el periodo se puede seleccionar desde decenas de  $\mu$ s hasta varios ms. En este trabajo se ha utilizado únicamente el modo pulsado con un ancho de pulso de 0,8 ms y un período de 3 ms.

El gas de descarga utilizado ha sido argón de alta pureza (99.999%) de Air liquide (Oviedo, España).

Para investigar la capacidad del instrumento rf-GD-TOFMS para llevar a cabo el análisis del perfil en profundidad de recubrimientos ultra-delgados se han preparado dos series de muestras bicapa sobre obleas de Si: una serie Nb/Al y otra Si/Co. Estos recubrimientos fueron preparados mediante sputtering utilizando un DC-magnetron [10]. Todas las muestras de la serie Nb/Al tienen una capa externa de Nb de 50 nm de espesor y una capa de Al de espesor variable. Los espesores de Al son 50, 20, 5, 2 y 1 nm. La serie Si/Co consiste en una capa externa de Si de 30 nm de espesor y una capa de Co con espesores de 30, 20, 10, 5, 2 y 1 nm.

Como técnica de referencia se ha utilizado la espectrometría de masas de iones secundarios. Las muestras bajo estudio se han analizado utilizando un instrumento TOF-SIMS IV (IONTOF, Muenster, Alemania) y se han obtenido los perfiles en profundidad correspondientes para su comparación con los resultantes de utilizar la técnica rf-GD-TOFMS. El instrumento fue operado en modo de haz dual. Para la erosión se utilizó un haz de iones  $C_{60}^+$  (10 keV, 2 nA,  $150 \times 150 \mu m^2$ ). Se analizó un área de  $30 \times 30 \mu m^2$  utilizando un haz primario de  $Bi^+$  (25 keV,  $\sim 0,5$  pA).

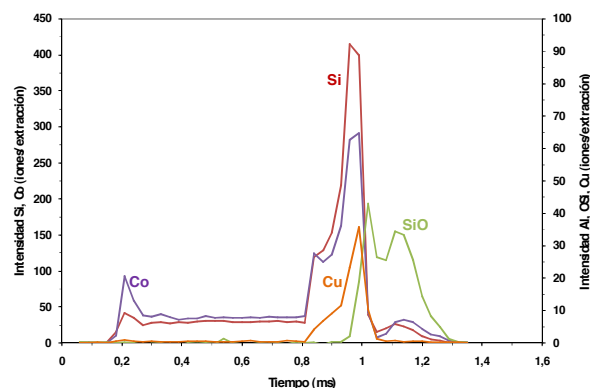
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Muestras Si/Co/Si

El análisis de las muestras consistentes en Si/Co sobre Si se llevó a cabo en modo pulsado con una duración de pulso de 800  $\mu$ s y con un periodo de 3 ms. La potencia aplicada fue de 135 W y la presión en la cámara de descarga 950 Pa.

El espectrómetro de tiempo de vuelo puede realizar una adquisición resuelta en tiempo por lo que es posible

observar como varía el número de iones detectados de los diferentes analitos a lo largo del periodo de la descarga. La Figura 1 muestra las intensidades detectadas para Si, Co, Cu y SiO a lo largo del pulso de la descarga. En los primeros microsegundos de aplicación del pulso puede verse que las intensidades detectadas de Co y Si tienen un pequeño máximo. Este intervalo temporal es conocido como "prepeak". Seguidamente, durante el intervalo temporal conocido como "plateau" se observa que la intensidad iónica toma un valor constante hasta los 0,8 ms (instante en el que el pulso de potencia aplicado a la descarga se apaga). Finalmente se observa la presencia del "afterpeak", caracterizado por un notable incremento en las señales iónicas. Por tanto, es posible obtener los perfiles en profundidad de las muestras bajo estudio en cada uno de estos dominios temporales.

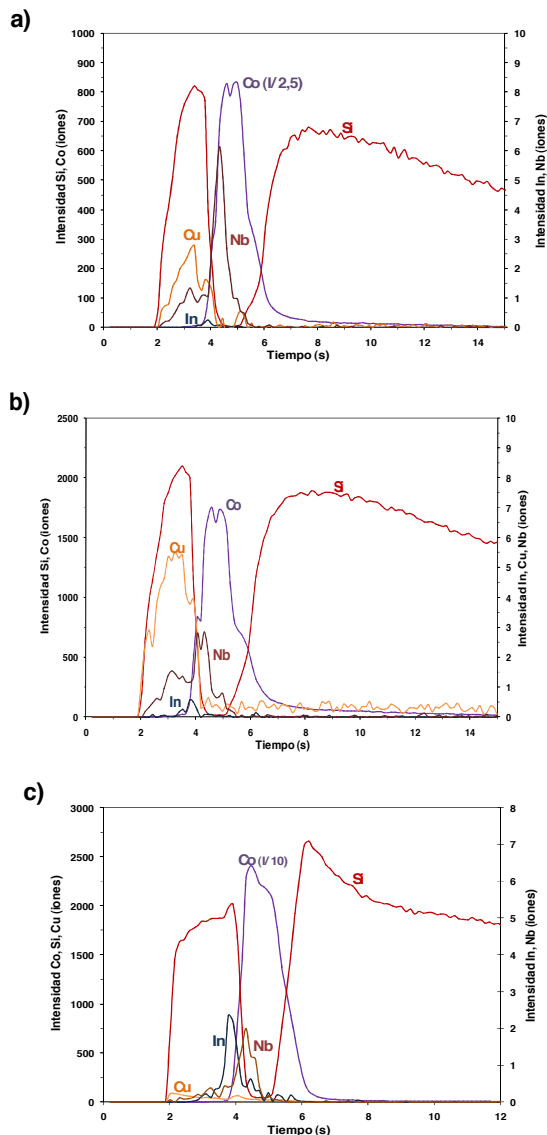


**Figura 1.** Intensidades medidas para varios analitos a lo largo del pulso de la descarga. Medidas realizadas en la interfase Si/Co

La Figura 2 muestra los perfiles en profundidad obtenidos para la muestra Si (30 nm)/Co(30 nm)/Si según se midan las intensidades iónicas de los elementos de interés en el "prepeak" (Fig. 2a), en el "plateau" (Fig. 2b) y en el "afterpeak" (Fig. 2c). Como puede verse, los tres perfiles muestran una clara similitud para los elementos mayoritarios, Si y Co. Además se detecta la presencia de impurezas de In, Cu y Nb en una concentración inferior al 1%. La capa de Co de 30 nm de espesor está perfectamente resuelta entre la capa externa de Si y el sustrato. Aunque la sensibilidad obtenida es claramente mayor en el perfil correspondiente al "afterpeak" parece que los perfiles obtenidos en los otros dominios temporales muestran mayor resolución en profundidad. Los perfiles obtenidos en el "plateau" y en el "prepeak" podrían indicar que la capa de Co está formada por dos capas ya que puede observarse un mínimo. Sin embargo, en el perfil obtenido en el afterpeak no se llega a observar este mínimo.

Esta mayor resolución en profundidad en los perfiles obtenidos en el prepeak y en el plateau también se ha puesto de manifiesto en el análisis de las muestras con espesores de Co menores. En estas muestras se observa que, en los perfiles obtenidos en el prepeak y en el plateau, la intensidad de Si decrece de modo más acusado en la región correspondiente a la capa de Co

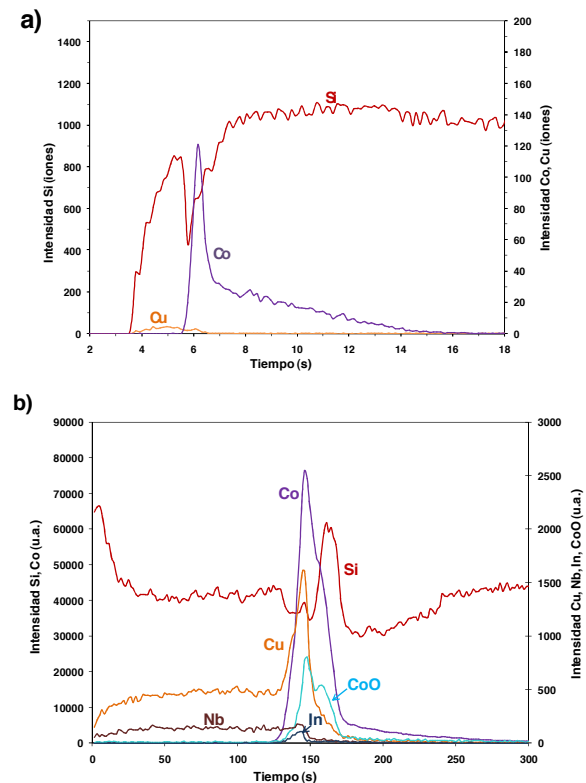
que en los obtenidos en el afterpeak. Por tanto los resultados obtenidos en el “prepeak” y en el “plateau” reflejan un perfil más acorde con la estructura real de la muestra preparada.



**Figura 2.** Perfiles en profundidad obtenidos para la muestra Si (30 nm)/Co (30 nm)/sustrato (Si) a tres tiempos del pulso de la descarga: a) “prepeak”, b) “plateau”, c) “afterpeak”. Nótese que la intensidad de las impurezas se refleja con su escala en el eje de la derecha, y que la intensidad del Co se ha renormalizado dividiendo por un factor en a) y c)

La Figura 3a muestra el perfil obtenido en el plateau para la muestra con una capa de Co de 1 nm de espesor. Puede observarse que la capa de Co está bien resuelta, obteniéndose que su señal se difunde en el interior del sustrato de Si. Con el objeto de comparar estos resultados con otra técnica tradicionalmente utilizada en análisis superficial se obtuvo el perfil en profundidad de esta muestra mediante TOF-SIMS. En la Figura 3b puede verse el perfil obtenido. Se observa que la capa de Co presenta cierta difusión hacia el sustrato de Si tal y como se ha observado en el perfil obtenido por GD-TOFMS. Por otra parte, la curva del Si prácticamente no

muestra un decaimiento en la intensidad detectada al alcanzar la capa de Co, aunque presenta un máximo al llegar al sustrato probablemente debido a cambios en la superficie de la muestra que modifican la eficiencia de ionización del Si. Sin embargo, el perfil del Si obtenido mediante rf-GD-TOFMS sí muestra el comportamiento esperado para el Si con una disminución en su intensidad al alcanzar la capa de Co y una recuperación hasta llegar a la estabilidad una vez que se alcanza el sustrato. Cabe reseñar también que únicamente se necesitan 18 s para obtener el perfil en profundidad de esta muestra mediante GD-TOFMS mientras que para el análisis por SIMS fueron necesarios 200 s.

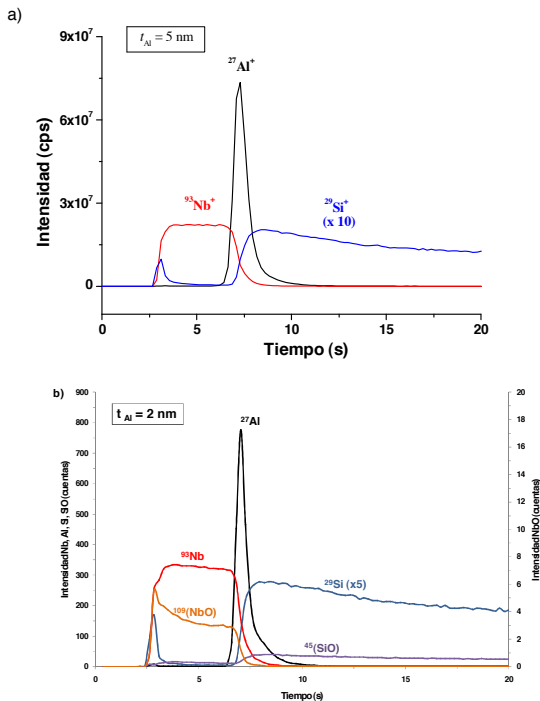


**Figura 3.** Perfiles en profundidad obtenidos para la muestra Si (30 nm)/Co (1 nm)/sustrato (Si) mediante a) rf-GD-TOFMS, b) TOF-SIMS

### Muestras Nb/Al/Si

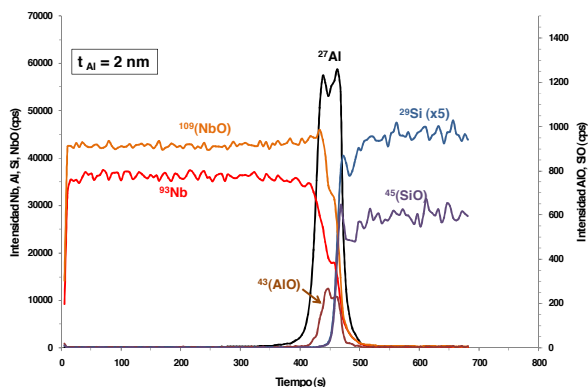
Al igual que en el caso de las muestras Si/Co/Si se analizó una serie de muestras consistentes en bicapas Nb/Al donde el espesor de la capa de Nb era 50 nm y el espesor de la capa de Al variaba desde 50 nm hasta 1 nm. Las condiciones de análisis fueron 45 W y 650 Pa con una duración de pulso de 0,8 ms y un periodo de 3 ms. A modo de ejemplo se muestran los perfiles en profundidad cualitativos obtenidos para las muestras con espesor de capa de 5 nm (Figura 4a) y de 2 nm (Fig 4b). A medida que la capa es más estrecha se observa que no solo la anchura del perfil de Al obtenido es más estrecho sino que también la intensidad del máximo es menor. Como se muestra en la Figura 4b la técnica rf-GD-TOFMS pulsada proporciona también información poliatómica (NbO y SiO).

La Figura 5 muestra el perfil obtenido para la muestra Nb (50 nm)/Al (2 nm)/Si mediante TOF-SIMS en el que se observa una gran similitud con el obtenido mediante rf-GD-TOFMS (Fig. 4b). El perfil correspondiente al Al muestra una mayor simetría que el obtenido mediante rf-GD-TOFMS, lo que parece mostrar que la cola del Al



**Figura 4.** Perfiles en profundidad obtenidos utilizando rf-GD-TOFMS para las muestras Nb/Al/sustrato (Si) con dos espesores distintos de la capa de Al: a) 5 nm, b) 2 nm.

hacia el sustrato observada en el perfil rf-GD-TOFMS puede deberse a una pérdida de resolución debido a una forma de cráter no adecuada en la muestra. Los perfiles obtenidos para NbO y SiO mediante las dos técnicas son muy similares, sin embargo no se ha obtenido señal correspondiente al AlO que si ha sido obtenida mediante TOFSIMS.



**Figura 5.** Perfil en profundidad obtenido para la muestra Nb (50 nm)/Al (2 nm)/Si utilizando TOF-SIMS.

Finalmente, se estudió la correlación existente entre la anchura a mitad de altura del perfil correspondiente a las diferentes capas de Al (obtenido mediante rf-GD-TOFMS) y el espesor nominal de dichas capas obteniéndose un comportamiento lineal con un coeficiente de regresión próximo a 1. Por lo tanto dicha recta puede ser utilizada como una recta de calibración para estimar el espesor de muestras de este tipo pero de espesor desconocido.

#### 4. CONCLUSIONES

De los estudios llevados a cabo se concluye que la técnica rf-GD-TOFMS permite realizar el análisis con alta resolución en profundidad de bicapas ultra-delgadas sobre Si (mínimo espesor estudiado 1 nm). En concreto, la técnica es capaz de resolver hasta capas de 1nm. La comparación de los perfiles en profundidad obtenidos mediante rf-GD-TOFMS y TOF-SIMS muestra que empleando la descarga luminiscente es posible obtener resultados de calidad similar a los proporcionados mediante SIMS, con una resolución en profundidad algo inferior pero con un procedimiento de análisis más sencillo y rápido.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación recibida a través del proyecto del Ministerio de Educación y Ciencia ref. MAT2007-65097-C02-01 y FIS2008-06249. R. Valledor agradece la financiación recibida a través de la beca FPU del Ministerio de Educación y Ciencia. Además J. Pisonero y C. Quirós agradecen la financiación recibida a través del Programa de Investigación “Ramón y Cajal” del Ministerio de Educación y Ciencia, cofinanciado con el Fondo Social Europeo.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] J. C. Vickerman, Surface Analysis—The Principal Techniques, Wiley, Chichester, (1998), pp.135–214.
- [2] R. K. Marcus, J. A. C. Broekaert Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy, (2003) John Wiley & Sons Ltd., England.
- [3] J. Pisonero, B. Fernández, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, Trends Anal Chem 25 (2006) 11-18.
- [4] R- Escobar, E. Forniés, J. M. Albella, J. Anal. At. Spectrom- 20 (2005) 1116–1120.
- [5] R. E. Steiner, C. L. Lewis, F. L. King, Anal. Chem. 69 (1997) 1715-1721.
- [6] M. Guilhaus, D.Selby, V. Mlynski Mass Spectrometry Reviews 19 (2000) 65-107.
- [7] G. M. Hieftje, J Anal At Spectrom 23 (2008) 661-672.
- [8] M. Hohl, A. Kanzari, J. Michler, Th. Nelis, K. Fuhrer, M. Gonin Surf Interface Anal 38 (2006) 292–295.
- [9] A. C. Muñiz, J. Pisonero, L. Lobo, C. Gonzalez, N. Bordel, R. Pereiro, A. Tempez, P. Chapon, N. Tuccitto, A. Licciardello, A. Sanz-Medel, J. Anal. At. Spectrom. 23 (2008) 1239–1246.
- [10] C. Quirós, J.I. Martín, L. Zárate, M. Vélez, J. M. Alameda, Phys. Rev B 71 (2005) 024423.