

ESTUDIO DEL PERFIL DE PROFUNDIDAD (DEPTH ANALYSIS) DE MICAS SEGUIDO POR ISS-SIMS

*P. Stouvenel H,
Departamento de Física,
Universidad del Valle.*

Resumen

Por medición de la pérdida de energía en colisiones elásticas de iones de gas noble a energía moderada sobre micras se estudio la concentración en la superficie de los diferentes componentes: O, F, Al + Si, K, Ti y Fe.

El mismo bombardeo produce erosión de la superficie exponiendo sucesivamente las diferentes capas del material. Esto permite la realización de análisis a profundidades variables dentro del material (DEPTH ANALYSIS). Este análisis, en el caso de las micras, no puede ser realizado debido a las perturbaciones que simultáneamente produce el bombardeo en el material: Sputtering preferencial, implantación, reconstrucción superficial o formación de enlaces, etc.

El análisis por espectroscopía de masas de los gases residuales aporta información adicional

La observación por microscopía complementa esta investigación.

Introducción

Los diferentes procesos originados durante el bombardeo con iones de una superficie sólida se pueden agrupar en 3 categorías (figura 1) [1]. Los que originan emisión de átomos o grupos atómicos del material (Sputtering), los que originan cambios en las capas próximas a la superficie (implantación, reconstrucción, ruptura o formación de enlaces, creación de cargas espaciales, etc.) y la reflexión de los iones primarios.

Este último proceso es en sí muy complicado, pero, para el caso de iones de gas noble con energías intermedias (1 KeV), se aprovechan las siguientes propiedades para realizar el análisis ISS:

- La longitud de onda de De Broglie de los iones es mucho menor ($\sim 10^{-4}nm$) que las distancias interatómicas en los sólidos ($\sim 10nm$). Esto hace que el ion “vea” átomos aislados en la red.
- La duración de las colisiones ($\sim 10^{-15}s$) es menor que los periodos característicos de vibración atómica en los materiales ($\sim 10^{-13}s$), después de la colisión el ion se encuentra lejos del átomo, antes de que este se “entere” de que está ligado a la red cristalina. El átomo actúa como partícula libre.
- Los iones de gases nobles tienen una alta afinidad electrónica, la probabilidad que un ion se neutralice al interactuar con la superficie es muy grande, solo un 0.1% de los iones de Hc^+ que interactúan con un átomo retienen la carga después de la colisión. En interacciones con más de un átomo la cantidad de iones reflejados en estado iónico es despreciable. Un analizador sensible únicamente a iones detecta prácticamente solo iones que hayan tenido una colisión con un átomo de la superficie.

Análisis ISS

En estas condiciones la interacción de reflexión de iones se puede tratar como una colisión clásica [2, 3, 4]. La energía de un ion de masa M_{ion} reflejada a un ángulo ρ , por un átomo de masa M_{Atomo} es:

$$E = E_0(\cos \theta + \sqrt{A^2 - \sin^2 \theta})^2(A^2 + 1)^2 \quad (1)$$

con $A = M_{Atomo}/M_{ion}$.

La corriente de iones reflejados es proporcional al número de átomos en la superficie: N_i ; a la sección eficaz diferencial: $d\sigma(\theta)/d\Omega$; a un factor de neutralización: $p^+(E)$, a la transmitividad T y a la eficiencia del detector: μ .

$$I = I_0 \csc \alpha N_i \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} p^+(E) T \mu \Delta\Omega \quad (2)$$

α es la inclinación de la superficie y $\Delta\Omega$ el ancho de ventana del detector.

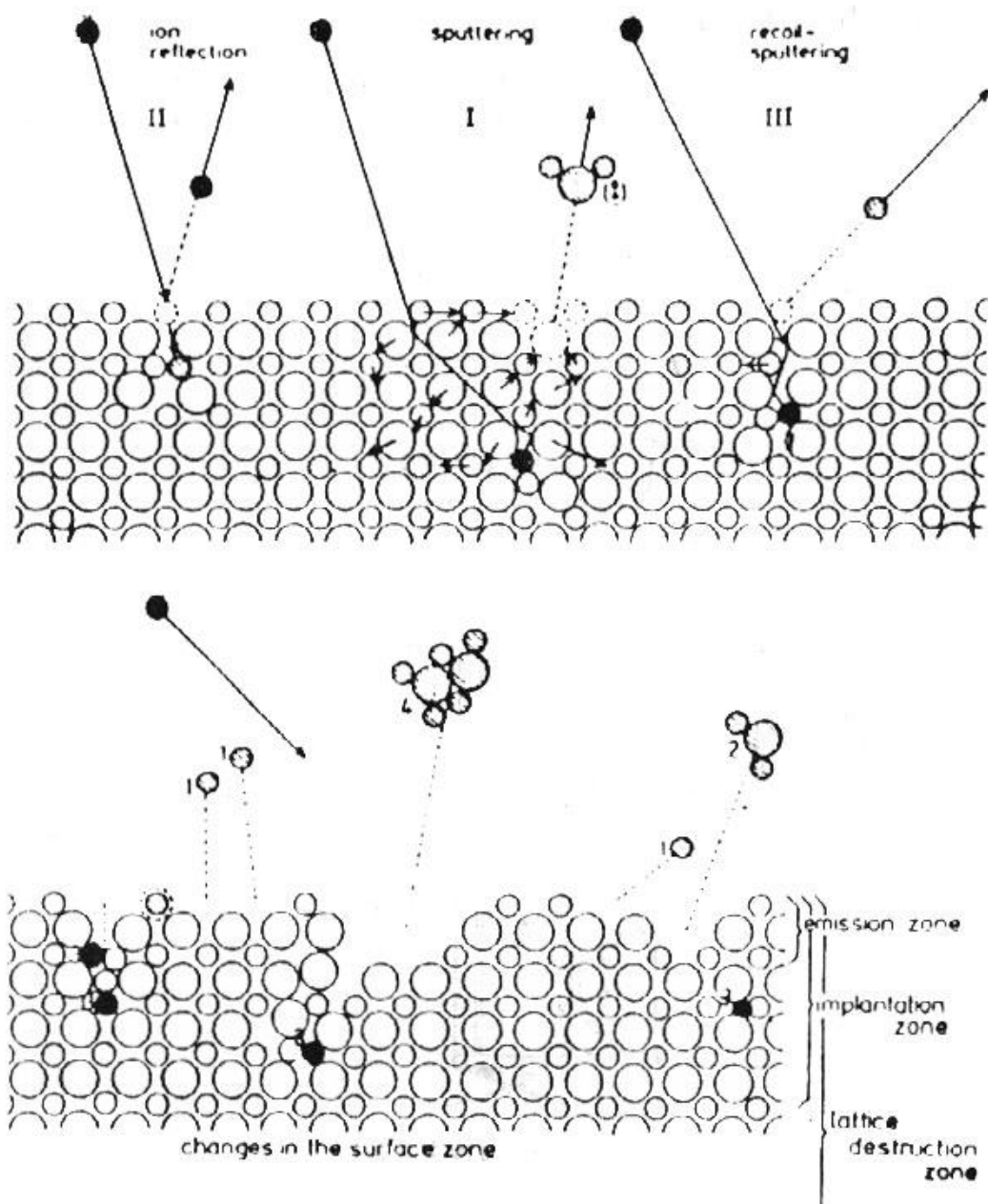


Figura 1. Interacciones Ion Superficie Sólida.

Para el análisis ISS (Ion Scattering Spectrometry) se emplea un condensador cilíndrico (figura 2), en el cual se analiza la corriente iónica por su pérdida de energía y se obtienen los llamados espectros ISS. Como la pérdida de energía depende de la masa atómica (eq. 1) y la corriente es proporcional a la concentración atómica en la superficie de la muestra (eq. 2), los espectros ISS reflejan la composición química de la superficie (figura 3).

Perfil de Profundidad

Durante el bombardeo con iones se produce erosión de la superficie de la muestra. La velocidad de erosión depende de las propiedades del material (M = efecto de la matriz, ρ = densidad, S_{μ}^{+} = rendimiento iónico) y de la corriente de iones incidente = J_p .

$$\dot{Z} = 0.062 M S_{\mu}^{+} J_p / \rho \quad (\text{\AA}/\text{min}) \quad (3)$$

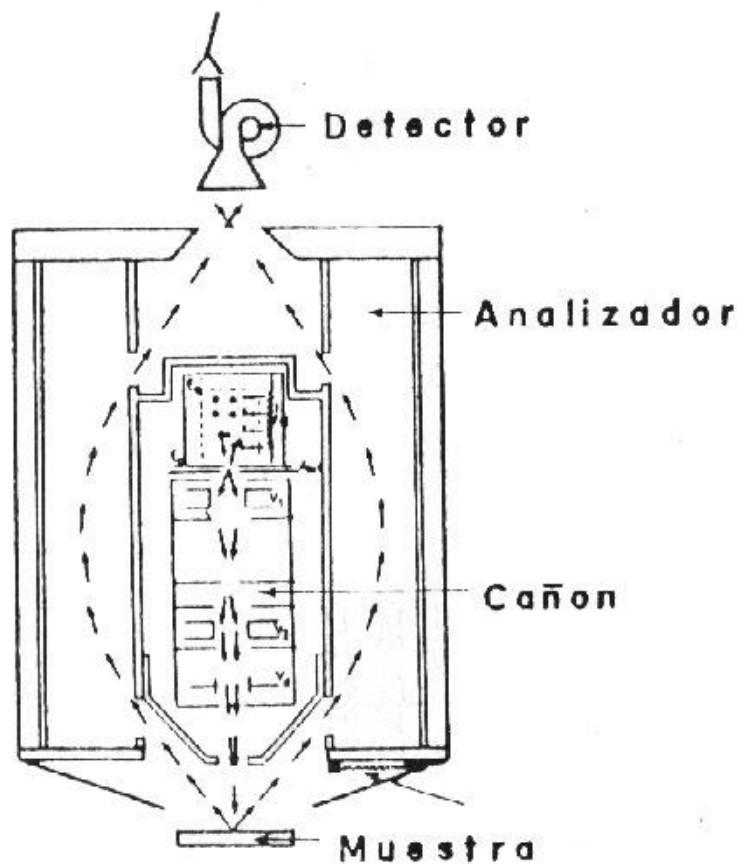


Figura 2. Analizador Cilíndrico.

La erosión por bombardeo iónico expone capas atómicas sucesivas del material y permite realizar el análisis de la composición a profundidad (Depth Analysis). [6].

La técnica de análisis en profundidad se ha empleado con buen éxito en el estudio de multicapas, utilizando como detectores el ISS y el SIM [7, 8, 9], o el análisis Auger. [10].

Análisis SIMS

Los átomos o grupos atómicos emitidos durante el bombardeo pueden ser analizados mediante un espectrografo de masas, esta técnica se conoce como SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) y se suele instalar en el mismo instrumento de análisis ISS.

Estructuras de las micas

Uno de los minerales mas estudiados es el conjunto de filosilicatos (silicatos laminares) conocido como micas, fué objeto de estudio por difracción de rayos X desde el descubrimiento de esta técnica. [11, 12, 13].

En la figura 4 se representan la estructura aceptada actualmente y un refinamiento obtenido por difracción de neutrones [4]. Se observa que esta estructura está constituida por capas de átomos de $K - O - Si + Al - O$ (y/o F) - Al (o Mg) - O (y/o F) - $Si + Al - O - K$ que se superponen periódicamente.

Análisis ISS de micas

Varias muestras de diferentes micas fueron sometidas a bombardeo con iones de He^+ y de Ne^+ en diferentes condiciones de irradiación, simultáneamente con el bombardeo fueron obtenidos los espectros ISS (figura 3) y SIMS de la superficie expuesta y de los gases residuales respectivamente (figura 5). Los picos ISS de cada componente fueron integrados para obtener las variaciones de composición química con el tiempo de irradiación (figura 6), estas variaciones deberían reflejar la estructura periódica de la mica. La resolución del análisis ISS para átomos de masa pequeñas no es muy buena, en el espectro los picos correspondientes a Sodio, Magnesio, Aluminio y Silicio se confunden en un pico ancho de forma irregular; no se intentó la descomposición de este conjunto, considerandolo en esta investigación como un pico denominado "mica".

Series temporales

Para estudiar la evolución de los picos ISS se realizó un programa de cálculo con base en el análisis de series temporales [5, 16, 17], según este análisis la serie de datos está conformada por 4 componentes: la tendencia general, componentes periódicos, componentes coyunturales y las fructuaciones accidentales. Estas componentes se pueden separar empleando los llamados filtros lineales y diferentes formas de regresión.

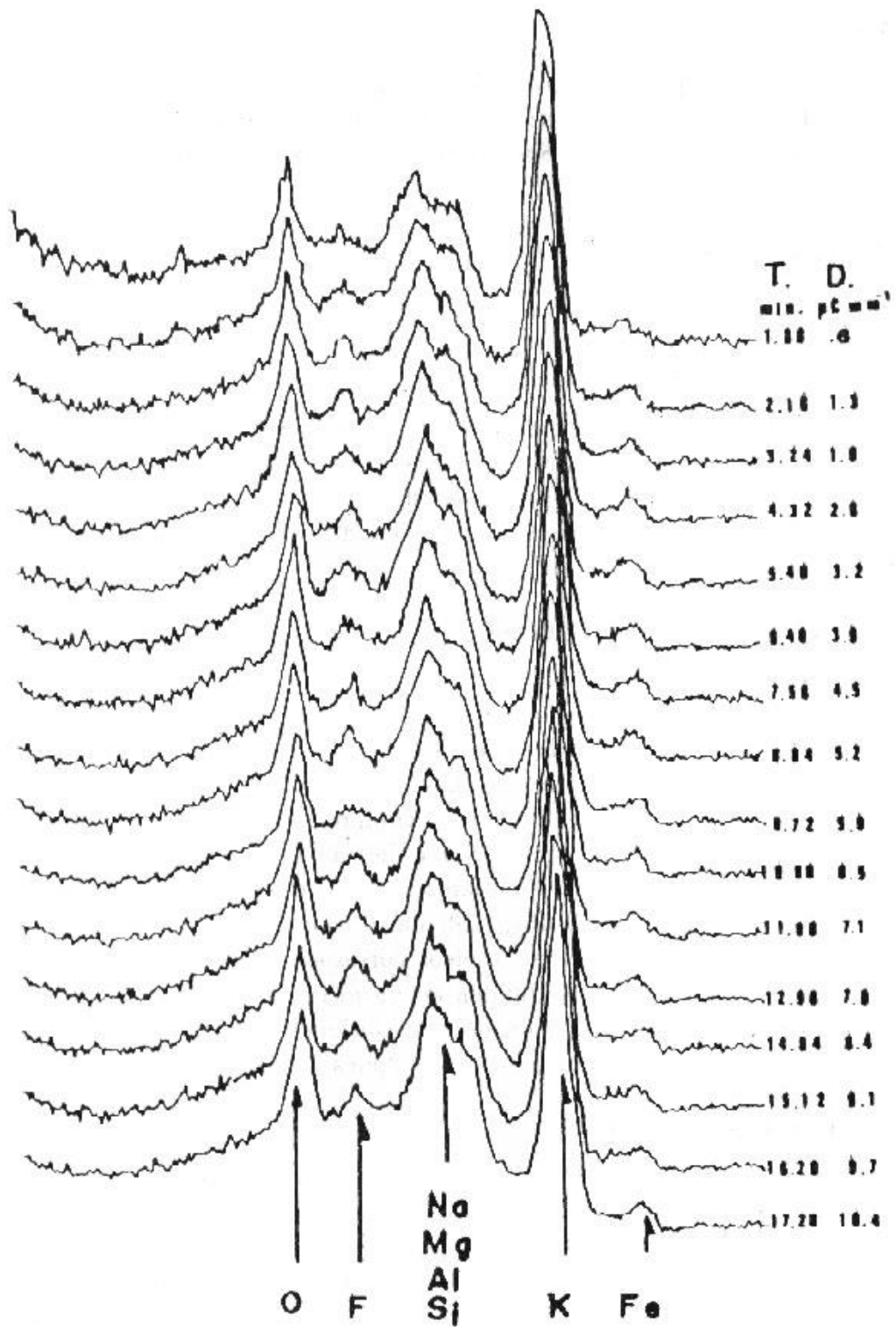


Figura 3. Serie de espectros ISS de Mica.

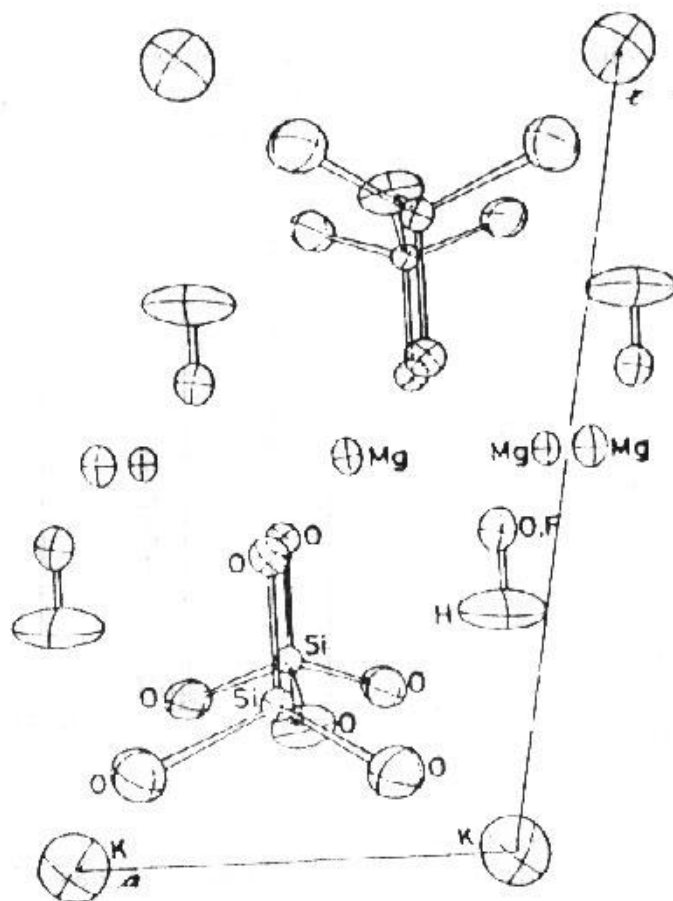
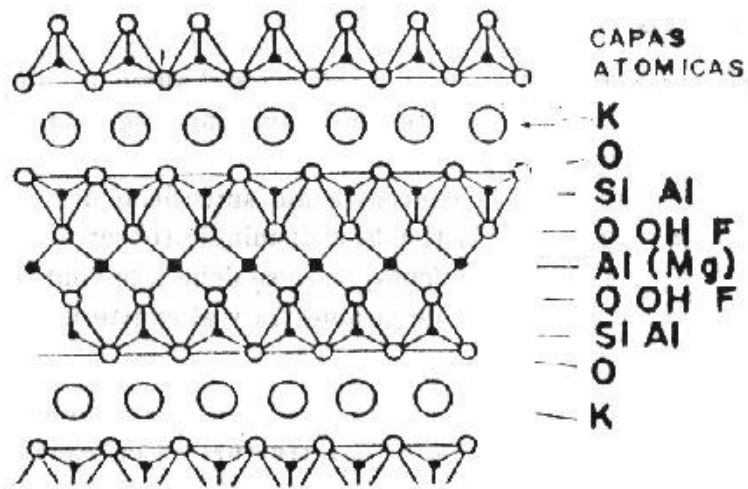


Figura 4. Estructura de las micas.

Resultados

La tendencia general refleja en todos los casos el aumento inicial de concentración de todas las componentes en la superficie (figura 6) a medida que las impurezas adsorbidas son eliminadas por el haz iónico. Al aumentar el tiempo de irradiación la concentración superficial de oxígeno, potasio y "mica" (Na, Mg, Al y Si) tiende a disminuir (observado en resultados que no se incluyen en este artículo), esto se debe a la contaminación de la superficie, la homogenización de la muestra y al sputtering preferencial.

Las componentes periódicas que deberían reflejar la estructura del material no presentaron las variaciones esperadas en ninguna de las mediciones, esto se debe a la rápida destrucción de la estructura en las capas próximas a la superficie bajo el efecto del bombardeo iónico.

El análisis SIMS en una zona no bombardeada previamente y después de 428.9 min de bombardeo con iones Ar^+ (Tabla 1) (figura 5) muestra el aumento de concentración en la superficie de los átomos del interior de la estructura (Mg y Al) y la disminución de los que se encuentran próximos a la superficie (K, Si) lo que confirma la hipótesis de homogenización de la estructura.

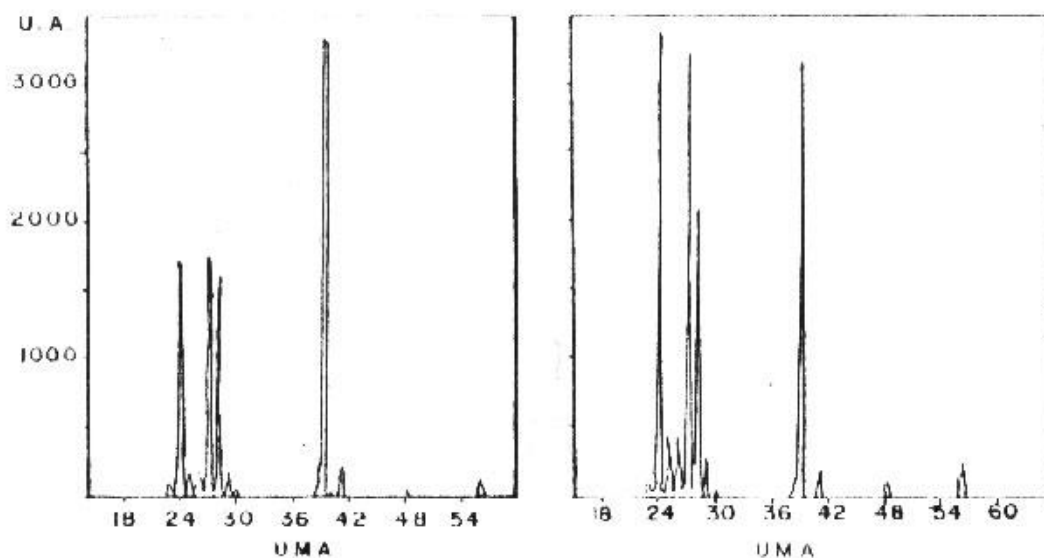


Figura 5. Análisis SIMS de mica en una región no bombardeada previamente (izq.). Y en una zona sometida a bombardeo iónico durante 428.9 minutos (der.).

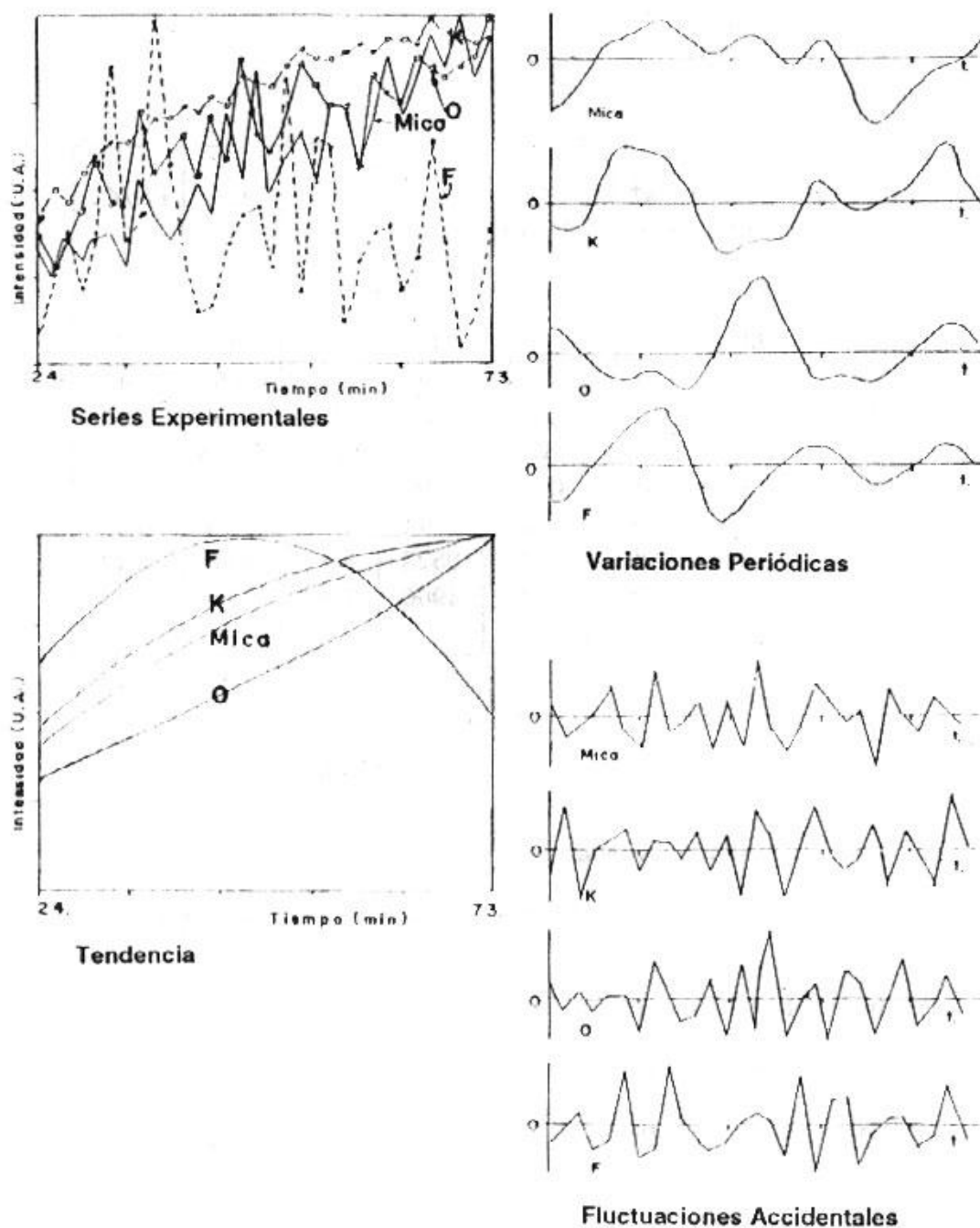


Figura 6. Evolución de picos ISS de Mica. Análisis en series temporales.

Ion	Masa (UMA)	s^+ r. i. r	I_a (UA)	I_b (UA)	C_a (%)	C_b (%)	C_b/C_a
Na ⁺	23	1200	1264	2332	0.09	0.07	0.78
Mg ⁺	24	130	14376	50668	9.71	13.65	1.41
Al ⁺	27	100	15748	50198	13.82	17.58	1.27
Si ⁺	28	23	16226	34559	61.93	52.63	0.85
K ⁺	39	1100	32857	55364	2.62	1.76	0.67
Ca ⁺	40	200	2455	4144	1.08	0.73	0.67
Ti ⁺	48	22	710	2528	2.83	4.03	1.42
Fe ⁺	56	18	1624	4906	7.92	9.55	1.21

Tabla 1
Espectros SIMS de Micas

- a) En zona no bombardeada previamente.
 b) En zona sometida previamente a bombardeo durante 428.9 min. (Ar⁺, 3 KeV).

I = Intensidad de los picos.

C = Concentración relativa.

S^+ = Rendimiento iónico.

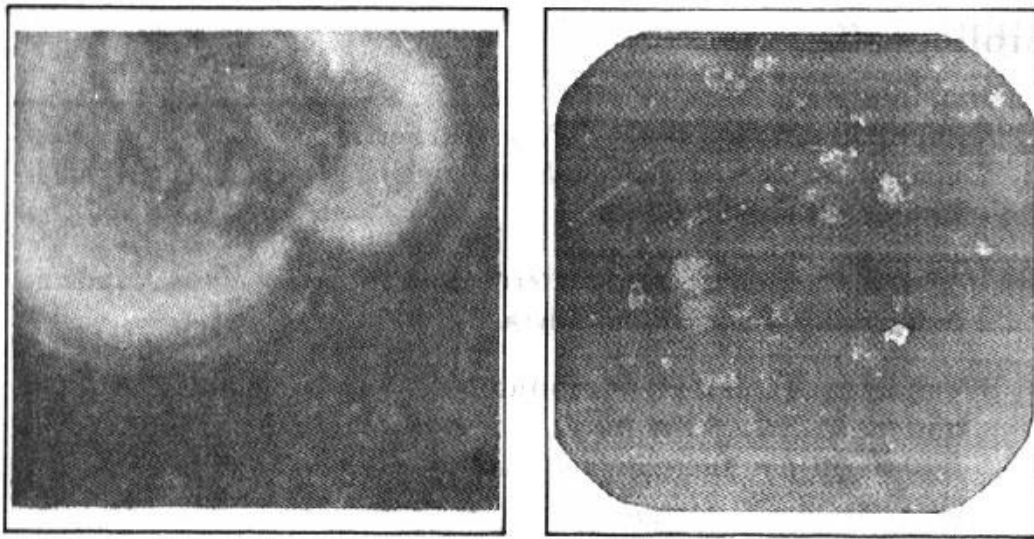


Figura 7. Micrografía óptica (izquierda) de un borde de cráter en una multicapa metálica (Au-Cr) y de la superficie de mica (derecha, microscopio electrónico, barrido) irradiada con iones.

Estudio microscópico

En la figura 7 se muestran la micrografía óptica de un borde de cráter de una multicapa metálica (Au - Cr) y algunos aspectos de la superficie de mica (microscopía electrónica de barrido), en las multicapas metálicas se encuentran fácilmente las señales de irradiación y los cráteres originados por el bombardeo mientras que en las micas solo se pueden apreciar zonas con mayor o menor grado de deterioro de la superficie.

Conclusión

Aunque el perfil de concentración de las micas no pudo ser detectado por la combinación de sputtering y análisis ISS - SIMS, esta investigación pone en evidencia el gran potencial de estas técnicas analíticas en el conocimiento de los materiales así como de sus limitaciones.

Agradecimientos

La presente investigación fué realizada en los laboratorios de la Unite de Physico-Chimie et de physique des materiaux de la Universidad Católica de Lovaina (Belgica), bajo la dirección de los profesores P. Bertrand y W.Stone. La Universidad del Valle financió la estadía del autor en esta Institución.

Bibliografía

- [1] **Brongersma H. H., Meijer F. y Werner H. W.** . 1974. *Surface analysis, methods of studying the outer atomic layers of solid*. Philips Tech. Rev. 34. 357-369 pp.
- [2] **Heiland W.** . 1975. *Ion scattering and surface analysis*. Moderne verfahren der Oberflächenanalyse.
- [3] **Brongersma H. H., Hazewindus N. ., Van Niewland J. M., Otten A. M. M. y Smets A. J.**. 1978. *NODUS- a sensitive New Instrument for Analyzing the Composition of Surfaces*. Rev. Sci. Instrum. 49. 707-714 pp.
- [4] **Witimaack K.** . 1979. *Secondary ion mass spectrometry as a means of surface analysis*. Surf. Sci. 89. 668-701 pp.
- [5] **Heiland W. y Taglauer E.** . 1973. *Bombardement induced surface damage in a nickel single crystal observed by ion scattering and LEED*. Rad. Effects. 19. 1-6 pp.
- [6] **Honing R. E.** . 1976. *Surface and thin film analysis of semiconductor materials*. Thin Solid Films. 31. 89-122 pp.
- [7] **Hofmann S.** . 1980. *Quantitative Depth Profiling surface analysis*. A Review. Surface and Interface Analysis. 2. 148 pp.
- [8] **Carter G. et all.** . 1982. *Theoretical Asserments of Mayor Physical Processes Involved in the Depth Resolution in Sputter Profiling*. Rad. Effects 62. 199 pp.
- [9] **Werner H. W. y Morgan A. E.** . 1976. *Charging of insulators by ion bombardement and its minimization for secondary ion mass spectrometry (SIMS)*. J. Appl. Phys. 47. 1232-1242 pp.
- [10] **Staib P.** . 1973 *A depth analysis of cleaved mica surfaces monitored by Auger spectroscopy*. Rad. Effects. 18. 217-219 pp.
- [11] **Mauguin C. H.** . 1927. *Etude des Micac au Moyen des Rayons X*. Compt. Rend. 185 pp.
- [12] **Pauling L.** . 1930. *The structure of micac and related minerals*. Proc. Nat. Acad. Sci. 16. 123-129 pp.

- [13] **Franzini M. y Schiaffino L.** . 1963. *On the crystal structure of biotites.* Z. F. Krist. 119. 297-309 pp.
- [14] **Joswing W.** . 1972. *Neutrones Beucungsmessungen and Einem 1M-Phogopit.* N. Jahrbuch F. Min. Monatsch. 1.
- [15] **Philips L., Blome R. y Vander Berghe C.** . 1981. *Analyse chronologique.* Cabay Economica. U. C. L.
- [16] **Azencott R. y Dacunha-Castelle D.** . 1984. *Series d'observations irregulieres.* Masson. Paris.
- [17] **Carnahan B., Luther H. A. y Wilkes J. O.** . 1969. *Applied Numerical Methods.* John Wiley and Sons. Inc. N. Y.