

# Interacción de iones con superficies de películas aislantes: emisión electrónica.

G. Otero<sup>1-2</sup>, N. Tognalli<sup>1-2</sup>, E. A. Sánchez<sup>1-2-3</sup>, O. Grizzi<sup>1-2-3</sup> and V.H. Ponce<sup>1-2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo - <sup>2</sup>Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica - <sup>3</sup>CONICET

Av. Ezequiel Bustillo 9500 - (8400) - S.C. de Bariloche - Río Negro - Argentina

e-mail: [oterog@ib.cnea.gov.ar](mailto:oterog@ib.cnea.gov.ar)

Se caracterizó el crecimiento de películas delgadas de fluoruro de aluminio (AlF<sub>3</sub>) sobre superficies conductoras (aluminio y cobre) por espectroscopía de electrones Auger inducida por bombardeo de electrones. Se observó que el crecimiento de las películas es capa por capa. Se estudió la emisión electrónica inducida por bombardeo rasante ( $\alpha=1^\circ$ ) de protones a energía intermedia (60 keV) en función del espesor de la película (desde submonocapas hasta ~200Å). En particular, se centró la atención en los cambios observados en la distribución en energía de los electrones *convoy*, es decir, aquellos electrones que luego de la colisión con la superficie siguen al proyectil con velocidades similares. Se compararon estas distribuciones con las correspondientes a colisiones en fase gaseosa, discriminando de esta forma los efectos de los potenciales inducidos sobre la superficie, tanto para el caso del sustrato (conductor) como para el de la película aislante depositada.

We characterized the growth of thin AlF<sub>3</sub> films over Al and Cu conducting surfaces by means of Auger Electron Spectroscopy induced by electron bombardment. We observed a layer by layer growth. We studied the changes produced in the electronic emission induced by grazing bombardment ( $\alpha=1^\circ$ ) with intermediate energy protons (60 keV) as a function of the film thickness (from submonolayer coverage up to several layers ~200Å). In particular, we focussed our attention in the changes observed in the energy distribution of the *convoy* electrons, i.e., those electrons which after the collision with the surface follow the projectile with a similar velocity. We compared these distributions with the corresponding one in gas phase collisions. These measurements allowed discrimination of the effects of the potential induced on the surface, for both the conducting and the insulating surfaces.

## I. INTRODUCCIÓN

Si bien los aislantes representan una buena parte de los materiales existentes, los estudios de las propiedades de su superficie realizados hasta el presente son escasos cuando se los compara con los realizados en metales y semiconductores. Esto se debe en parte a que las herramientas usuales del análisis de superficies utilizan el bombardeo y/o emisión de electrones, lo cual resulta en efectos macroscópicos de carga y deterioro de la superficie. Entre los materiales aislantes, los fluoruros resultan de interés para la fabricación de dispositivos electrónicos<sup>(1)</sup>, y para la fabricación de nanoestructuras en Si<sup>(2)</sup>. Otra propiedad de los fluoruros que ha sido motivo de varios estudios es su alta emisión electrónica en el rango de bajas energías (<10 eV) cuando se los bombardea con iones. En particular, en los últimos años se han publicado varios trabajos sobre interacción de iones con superficies monocristalinas de fluoruros<sup>(3,4)</sup>, y se ha estudiado el crecimiento de películas delgadas de fluoruros sobre sustratos conductores y semiconductores<sup>(5)</sup>.

Al bombardear una superficie con iones energéticos livianos (H<sup>+</sup>, He<sup>+</sup>) algunos de los electrones emitidos son transferidos a estados electrónicos del continuo del proyectil, siguiéndolo con velocidades similares, tanto en dirección como en módulo. Estos electrones reciben el nombre de electrones *convoy*<sup>(6)</sup>. Su importancia radica en que son los que aportan la mayor

contribución en el espectro de emisión electrónica en la dirección de reflexión especular del proyectil. En este trabajo se estudió como cambia dicha emisión al bombardear distintas muestras metálicas y aislantes en forma rasante ( $\alpha=1^\circ$ ) con H<sup>+</sup> a 60 keV. Los cambios observados se relacionan con los potenciales inducidos en la superficie, los cuales dependen del carácter aislante o conductor de la misma. En particular, se estudiaron sustratos metálicos de Al y Cu sobre los que se crecieron películas delgadas de AlF<sub>3</sub>.

Con el objeto de controlar la deposición del fluoruro, se caracterizó el crecimiento de la película utilizando la técnica de espectroscopía de electrones Auger (AES).

## II DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Los experimentos se llevaron a cabo dentro de una cámara de ultra alto vacío ( $P_c \sim 10^{-9}$  torr) conectada al acelerador "Kevatrío" de la división Colisiones Atómicas del Centro Atómico Bariloche. La misma está equipada con dispositivos que permiten realizar distintas espectroscopías de electrones (AES y espectroscopía de pérdida de energía de electrones EELS)<sup>(7)</sup> como así también el crecimiento *in situ* de las películas.

Para los análisis con espectroscopía Auger se utilizaron electrones de 2300 eV incidiendo a 34° de elevación respecto de la superficie. Para los experimentos de electrones *convoy* se bombardeó la

muestra con un haz monoenergético de  $H^+$  generados por una fuente de radiofrecuencia<sup>(7)</sup> incidiendo a  $1^\circ$  de elevación ( $\alpha$ ).

Para evitar una acumulación macroscópica de carga en los aislantes se trabajó con corrientes bajas ( $\sim 5$  nA) y películas delgadas.

Las muestras llamadas planas fueron preparadas con ciclos de *sputtering* rasante ( $\alpha \leq 3^\circ$ ) de  $Ar^+$  de 20 keV y recocido. Este método minimiza la rugosidad de la topografía superficial<sup>(8,9)</sup>. Aquellas llamadas rugosas fueron bombardeadas con los mismos proyectiles pero a grandes ángulos ( $\alpha = 40^\circ$ ). La topografía de estas superficies se caracterizó con microscopia de fuerza atómica (no descrita en este trabajo), obteniéndose un coeficiente de rugosidad (rms) 9 veces mayor que para las muestras planas ( $10 \text{ \AA}$  en barridos de  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ).

### III RESULTADOS

#### Caracterización de las películas.

El crecimiento de las películas de  $AlF_3$  sobre sustratos metálicos de Al y Cu preparados con distintas rugosidades se caracterizó mediante AES. En las figuras 1a y 1b se muestran los espectros correspondientes a las señales de Al y F obtenidas para distintos espesores de la película crecida sobre un sustrato de Al. Al igual que se ha observado en caracterizaciones previas<sup>(5)</sup> la señal del sustrato metálico desaparece mientras que las provenientes del F y el  $Al^{3+}$  aumentan. La total desaparición de la señal del sustrato indica que la película cubre completamente al metal, y que no existe metalización por el bombardeo electrónico necesario para hacer la caracterización. Por otro lado, en trabajos anteriores realizados sobre un sustrato de GaAs se encontró que se mantiene la relación estequiométrica presente en la molécula de  $AlF_3$ <sup>(5)</sup> y que a temperatura ambiente la película prácticamente no reacciona con el sustrato<sup>(10)</sup>.

La figura 1c muestra la atenuación del pico Auger proveniente del sustrato de Cu, preparado con distintas rugosidades, en función del tiempo de evaporación de  $AlF_3$ . En esta figura se ven los quiebres característicos del crecimiento capa por capa que puede modelarse con la siguiente ecuación durante la formación de la primera monocapa.

$$I = I_0[(1-A) + A \cdot e^{-d/(\lambda \sin(\Theta))}] \quad (1)$$

donde  $d$  es el espesor de una monocapa y  $\Theta$  es el ángulo de salida de los electrones respecto de la normal a la superficie.

La intensidad del pico Auger del sustrato que se mide en la primera etapa de crecimiento hasta completar

una monocapa, tiene una contribución proveniente de electrones que viajan hasta el detector sin atravesar moléculas de  $AlF_3$  y que es proporcional a 1 menos el área cubierta con fluoruro ( $1-A$ ), y otra que viene de los electrones emitidos por el sustrato que atraviesan  $AlF_3$  antes de ser detectados, y que por lo tanto es proporcional a  $A$ . Esta última está atenuada por un factor exponencial relacionado con el camino libre medio  $\lambda$  de estos electrones en el fluoruro y la distancia que recorren en el aislante.

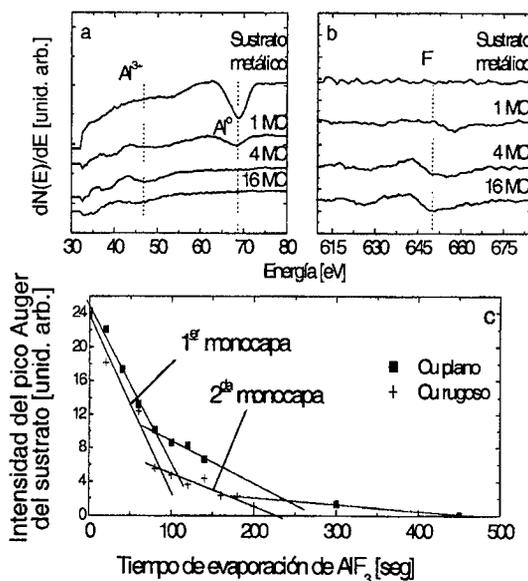


Figura 1: Espectros de electrones Auger del Al (a) y del F (b) obtenidos para películas de distintos espesores (1 MC, 4 MC y 16 MC). (c) Ajustes correspondientes al modelo de crecimiento capa por capa.

Si el área ocupada por el fluoruro es proporcional al tiempo de evaporación, la ecuación 1 queda de la siguiente forma:

$$I = I_0((1-t/t_1) + t/t_1 e^{-d/(\lambda \sin(\Theta))}) \quad (2)$$

que es la ecuación de una recta en función del tiempo de evaporación, siendo  $t_1$  el tiempo de formación de una monocapa (MC). Haciendo un análisis análogo para la formación de la segunda monocapa se obtiene una expresión similar pero para una recta con otra pendiente:

$$I = I_0 e^{-d/(\lambda \sin(\Theta))} ((1-(t-t_1)/t_1) + (t-t_1)/t_1 e^{-d/(\lambda \sin(\Theta))}) \quad (3)$$

El tiempo de formación de una monocapa,  $t_1 = 100$  s, puede obtenerse del primer quiebre en la pendiente de la curva experimental. Además, el espesor de una monocapa se puede estimar como el diámetro de una

molécula de  $\text{AlF}_3$ :  $d \sim 4.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$ . Ajustando la dependencia de la intensidad del pico Auger con el tiempo de evaporación del fluoruro se obtiene un camino libre medio  $\lambda = 6.7 \pm 0.4 \text{ \AA}$  para electrones Auger del Cu y que atraviesan la película. El camino libre medio estimado según se discute en referencia 11 para distintos medios aislantes, resulta para el caso del  $\text{AlF}_3$ ,  $\lambda = 7 \pm 1 \text{ \AA}$ , que es comparable con el valor experimental. La Fig. 1c muestra también los datos correspondientes al crecimiento sobre una superficie rugosa. Se ve que el comportamiento es similar al observado para la superficie plana.

#### Electrones *convoy*.

El espectro de electrones medido al bombardear las muestras en forma rasante ( $\alpha = 1^\circ$ ) con iones de  $\text{H}^+$  a 60 keV se muestra en la Fig. 2 para una dirección de observación especular. En esta figura se observa que el espectro de emisión electrónica tiene una estructura predominante, que denominamos pico *convoy*. Esta se debe a los electrones transferidos a estados electrónicos del continuo del proyectil. En dicha figura se ve que la posición en energía del máximo de estos picos,  $E_m$ , depende del tipo de superficie; aparece en  $E_m = 50 \pm 1 \text{ eV}$  para Al plano y se corre a energías menores para la superficie del fluoruro. Para el caso de la superficie metálica  $E_m$  es mayor que la energía del mismo proceso en colisiones con blancos gaseosos:  $E_{ce} = 31.5 \pm 1 \text{ eV}$ . Este corrimiento hacia energías mayores que  $E_{ce}$  se debe a la aceleración que sufren los electrones emitidos por los potenciales inducidos en la superficie. En la Fig. 3 se presenta un gráfico esquemático de la superficie y de las cargas interactuantes. El potencial neto inducido que siente el electrón es repulsivo pues de la interacción con su carga imagen se obtiene una autoenergía que es la mitad de la correspondiente a la interacción con las restantes cargas. Este potencial provoca un corrimiento de los espectros electrónicos hacia mayores energías respecto de los espectros medidos en el caso de blancos gaseosos (en los que no existe efecto por la superficie). Las regiones de la muestra con mayor rugosidad no permiten una interacción sostenida entre los electrones emitidos y los potenciales inducidos en la superficie dando por resultado un pico centrado en la energía  $E_{ce}$ , similar al caso de la colisión ion gas.

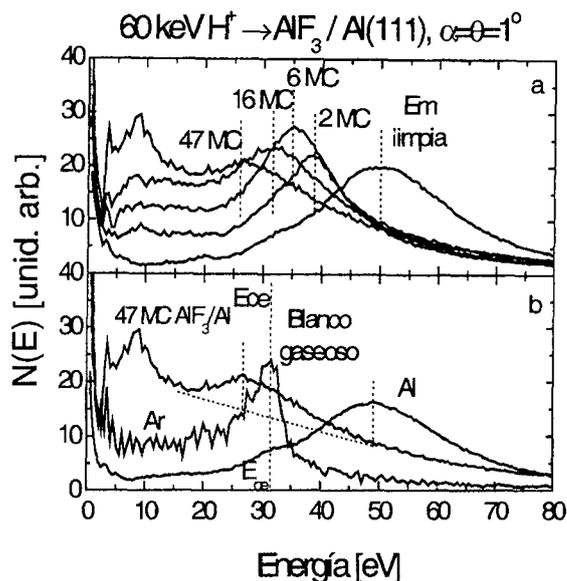


Figura 2: (a) Espectros de electrones *convoy* medidos en la dirección de reflexión especular para bombardeo de  $\text{H}^+$  (60 keV) sobre  $\text{Al}(111)$  cubierto con distintos espesores de  $\text{AlF}_3$  (b). Se detallan los espectros de la muestra limpia, de una película gruesa y de un blanco gaseoso.  $E_m$ : energía del máximo de la distribución,  $E_{ce}$ : energía del electrón *convoy* en blancos gaseosos.

En la Fig. 2 se observa que los picos se corren a energías menores al aumentar el espesor de la película aislante. El máximo de la distribución pasa de estar centrado en  $E_m = 50 \pm 1 \text{ eV}$  para el sustrato metálico a estar centrado en  $27.5 \pm 1 \text{ eV}$  en el caso de la película aislante de 47 MC. Eso se explica pues al bombardear una superficie aislante se produce la ionización de la muestra, generando lo que se denomina potencial de *track* (Fig. 4).

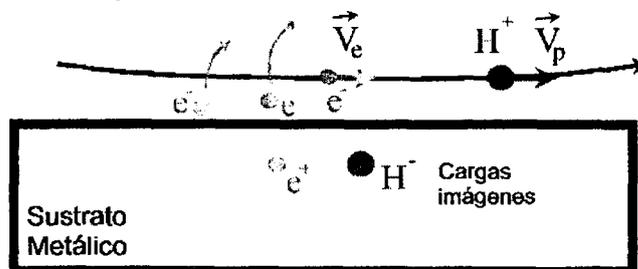


Figura 3: Gráfico esquemático de las cargas presentes en la superficie metálica durante la interacción con el proyectil y el electrón *convoy*.

Este potencial es atractivo para los electrones que se alejan de la superficie provocando un corrimiento hacia energías menores en los espectros con respecto a los obtenidos en gases.

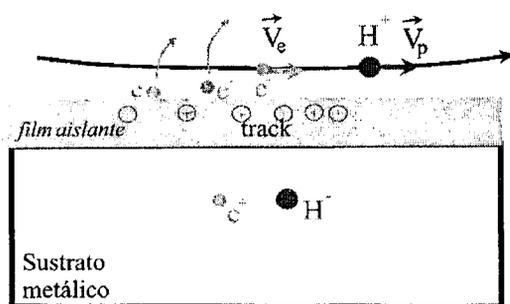


Figura 4: Gráfico esquemático de las cargas presentes en la película aislante durante la interacción con el proyectil y el electrón convoy. Para películas gruesas el potencial de track domina la interacción.

Un punto importante a notar es que al aumentar el espesor de la película, la contribución al pico en Ece (debida a la rugosidad) no cambia apreciablemente, concluyéndose que la rugosidad de la película es similar a la inicial. Estas conclusiones están sustentadas por mediciones de la topografía (de los sustratos puros y con las películas) mediante microscopía de fuerza atómica (no descriptas en este trabajo).

En la Fig. 2 podemos comparar los espectros obtenidos para Al con los correspondientes a los distintos espesores de la película, observando que la producción de electrones secundarios ( $E_e < 10\text{eV}$ ) aumenta al aumentar el espesor de la película aislante. Este resultado es consistente con lo observado anteriormente<sup>(12)</sup>, donde la emisión secundaria, excitada por bombardeo iónico, en aislantes es superior que en conductores.

En la figura 5 observamos el corrimiento en energía del máximo de la distribución de electrones respecto del correspondiente a gases en función del espesor de la película ( $E_m - E_{ce}$ ). Para pocas monocapas de espesor los potenciales generados por las cargas imágenes tanto en el sustrato como en la película dominan la interacción, aunque son menores que para el caso metálico. El potencial inducido en el sustrato resulta apantallado a medida que crece el espesor, y se le suma el hecho que la interacción decae rápidamente con la distancia entre partículas (por el espesor de la película). El potencial debido a las cargas imágenes en la película (también repulsivo) es menor que en el caso metálico.

Esto explica la fuerte disminución inicial del corrimiento  $E_m - E_{ce}$ . Para este caso, la ionización de la película aislante (que genera el potencial de track) también es rápidamente neutralizado por los electrones del metal, resultando en un potencial de track muy

pequeño. En el caso opuesto, para 30 MC el potencial de track es el dominante, resultando en un corrimiento

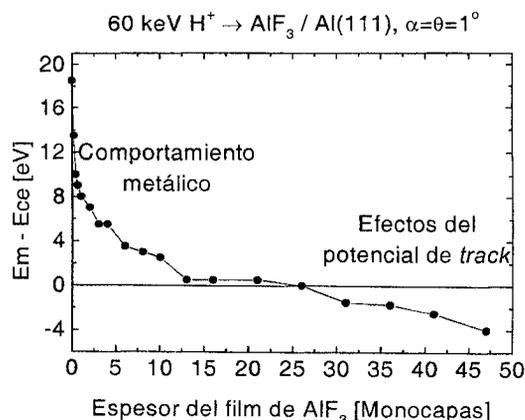


Figura 5:  $E_m - E_{ce}$  vs. espesor de la película.

hacia energías aún menores que  $E_{ce}$ . En la región intermedia compiten ambos potenciales (inducido y track) con efectos comparables

#### IV. CONCLUSIONES

Utilizando espectroscopía de electrones Auger se observó que el crecimiento de películas de  $\text{AlF}_3$  sobre sustratos de Cu y Al se produce capa por capa, cubriéndolo completamente, y que la metalización por el bombardeo electrónico necesario para hacer la caracterización es despreciable (dentro de la sensibilidad de AES).

Experimentos de emisión de electrones inducidos por bombardeo rasante con  $\text{H}^+$  a 60 keV muestran un aumento en la emisión secundaria para las muestras cubiertas con  $\text{AlF}_3$ .

Para el caso de superficies metálicas, las distribuciones de electrones presentan un máximo a la energía  $E_m$  mayor que la correspondiente al caso de colisiones en fase gaseosa. Esto se interpreta como un efecto del potencial (repulsivo) generado por las cargas inducidas tanto por el ion como por el propio electrón en la superficie.

Para el caso de la muestra con películas aislantes el máximo de la distribución aparece a energías menores aún que las correspondientes al caso de gases. Esto se debe a la competencia entre los potenciales inducidos y la formación del potencial (atractivo) de track, que para películas suficientemente gruesas (~30 MC) supera en magnitud a los otros potenciales inducidos, generando un potencial neto atractivo.

#### V. AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestro agradecimiento a los Drs. L.I. Vergara, R. Vidal y J. Ferrón por las motivantes y

esclarecedoras discusiones mantenidas durante el transcurso del trabajo. Agradecemos también a CONICET (423/98), SECYT (PICTs 3-6325 and 3-4220), ICTP/CLAF y Fundación Antorchas por el financiamiento provisto a través de los subsidios.

## VI. REFERENCIAS

- 1 - R.F.C. Farrow, P.W. Sullivan, G. M. Williams, G. R. Jones, and D.C. Cameron, *J. Vac. Sci. Technol.* Vol. 19, No 3 (1981) 415.
- 2 - J. Viernow, D. Y. Petrovykh, A. Kirakosian, J. L. Lin, F. K. Men, M. Henzler and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 10356.
- 3 - F. Wiergershaus, S. Krischok, D. Ochs, W. Maus-Friedrichs and V. Kempter, *Surf. Sci.* 345 (1996) 91.
- 4 - H. Winter, C. Auth and T. Hecht, *Vacuum* 66 (2002) 137.
- 5 - L.I. Vergara, R.A. Vidal, J. Ferrón, E.A. Sánchez and O. Grizzi, *Surf. Sci.* 482-485 (2001) 854.
- 6 - G.R. Gómez. Tesis doctoral. Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche. (1997).
- 7 - L.F. de Ferrariis, F. Tutzauer, E.A. Sánchez and R.A. Baragiola, *Nucl. Instr. and Meth. A* 281 (1989) 43.
- 8 - J. E. Gayone, R. G. Pregliasco, G. Gómez, E. A. Sánchez and O. Grizzi, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 4186.
- 9 - K. Kimura, A. Fukui, K. Nakajima and M.H. Mannami, *Nucl. Instr. and Meth. B* 148 (1999) 149.
- 10 - J.E. Gayone, E. A. Sánchez, O. Grizzi, L. I. Vergara, M. C. G. Passeggi jr., R. Vidal and J. Ferrón, *Nucl. Instr. and Meth. B* 193 (2002) 440.
- 11 - M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. and Interface Analysis* 1 (1979) 1.
- 12 - G. R. Gómez, O. Grizzi, E. A. Sánchez and V. H. Ponce, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 7403.