

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
**Departamento de Física del Estado Sólido**



**TESIS DOCTORAL**

**Fenómenos de oxidación y crecimiento en el Al(III) y Si(III)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**María del Carmen Muñoz de Pablo**

Madrid, 2015

María del Carmen Muñoz de Pablo

TP  
1981  
034



x - 53 - 031530 - 2

FENOMENOS DE OXIDACION Y CRECIMIENTO EN Al(111) Y Si(111)

Departamento de Física del Estado Sólido  
Facultad de Ciencias Físicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1981



BIBLIOTECA

© María del Carmen Muñoz de Pablo  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1981  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-1213-1981

M<sup>a</sup> DEL CARMEN MUÑOZ DE PABLO

FENOMENOS DE OXIDACION Y CRECIMIENTO EN Al(111) Y Si(111)

DIRECTOR: DR. JOSE LUIS SACEDON ADELANTADO  
INSTITUTO DE FISICA DE MATERIALES C.S.I.C.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
Facultad de Ciencias Físicas

1979

### AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo, se ha realizado en el Grupo de Lámina Delgada del Instituto de Física de Materiales del C.S.I.C., bajo la dirección del Dr. José Luis Sacedón, a quien quiero agradecer su constante ayuda y colaboración a lo largo de todo el trabajo, que ha hecho posible la realización del mismo.

Asimismo agradezco: al Director del Instituto, Dr. Cristóbal S. Martín, y a su Junta de Gobierno la acogida y posibilidades que me han ofrecido; al Centro de Investigación de IBM - U.A. por las facilidades prestadas en el uso del ordenador y al Dr. Víctor Martínez por permitirme la utilización de sus programas de autodeconvolución y su colaboración en el manejo de los mismos.

También quiero agradecer, al Dr. Federico Soria su ayuda y colaboración en el uso de los programas LEED, a D. Eduardo Santamera y D. Miguel Angel Cortes su ayuda técnica y a D<sup>a</sup>. Rosa M<sup>a</sup> Salomón por el cuidadoso mecanografiado de la presente Tesis.

## INDICE

|   | <u>Pag.</u> |
|---|-------------|
| <u>CAPITULO I</u>   |             |
| <u>INTRODUCCION</u> .....   | 1           |
| I-1.- La Superficie en la Física del Sólido .....   | 1           |
| I-2.- La Espectroscopía Auger y la Difracción de Electrones<br>Lentos como Técnicas Superficiales .....                           | 4           |
| (1) Difracción de electrones lentos (LEED) .....  | 5           |
| (2) La Espectroscopía Auger (AES) .....   | 7           |
| I-3.- Objeto del Presente Trabajo .....   | 12          |
| <u>CAPITULO II</u>  |             |
| <u>SISTEMA EXPERIMENTAL, CUESTIONES GENERALES Y TRATAMIENTO DE</u>  |             |
| <u>DATOS</u> .....  | 15          |
| II-1.- Sistema Experimental .....   | 15          |
| II-2.- Método de Limpieza de la Muestra .....   | 17          |
| II-3.- Obtención de la Densidad Local de Estados a Partir<br>de la Autodeconvolución de los Espectros Auger $L_{2,3}$<br>VV ..... | 17          |
| II-4.- Determinación de la Estructura Superficial Mediante<br>Difracción de Electrones Lentos (LEED) .....                        | 20          |
| A - Medida experimental de las curvas I-V .....   | 23          |
| B - Cálculo de las curvas I-V .....   | 26          |
| <u>CAPITULO III</u>   |             |
| <u>EPITAXIA DE ALUMINIO (111) SOBRE MICA; INTERACCION DE SILI-</u><br><u>CIO CON LA SUPERFICIE DE Al (111) EPITAXIADA</u> .....   | 31          |

|  | <u>Pag.</u> |
|--|-------------|
| III-1.- El Crecimiento Epitáxico, Factores Determinantes                                   | 31          |
| III-2.- Sistemas de Vacío Utilizados .....   | 36          |
| III-3.- Evaporación y Análisis de las Películas de Aluminio .....                          | 38          |
| III-3.1.- Evaporaciones en el sistema de alto vacío ....                                   | 39          |
| III-3.2.- Evaporaciones en el sistema de ultra alto vacío (UHV) .....                      | 40          |
| III-4.- Caracterización de la Superficie de las Películas de Al(111) Monocristalinas ..... | 41          |
| III-4.1.- Autoepitaxia del Aluminio (111) .....  | 41          |
| III-4.2.- Espectro de pérdidas del pico elástico .....                                     | 43          |
| III-4.3.- Espectro Auger. Densidad de transición de la banda de valencia .....             | 44          |
| III-4.4.- Determinación de la estructura superficial del Al(111) epitaxiado .....          | 45          |
| III-5.- Crecimiento de Si sobre Al(111) .....  | 47          |
| III-5.1.- Depósitos a temperatura ambiente .....   | 48          |
| III-5.2.- Depósitos a 200°C .....  | 50          |
| III-6.- Quimisorción de Si sobre Al(111) a Temperatura Ambiente, Superestructura 3x3 ..... | 51          |
| III-7.- Aleación Ordenada Al-Si .....  | 55          |
| <br><u>CAPITULO IV</u>   |             |
| <u>ADSORCION DE OXIGENO EN LA CARA (111) DEL ALUMINIO</u> .....                            | 58          |
| IV-1.- Quimisorción de Oxígeno sobre Aluminio .....  | 58          |
| IV-2.- Dosificación de Oxígeno .....   | 62          |

|  | <u>Pag.</u> |
|--|-------------|
| IV-3.- Densidad de Transición del O/Al (111) .....   | 64          |
| IV-4.- Espectro de Pérdidas del Pico Elástico .....  | 67          |
| IV-5.- Estructura Geométrica de la Capa de Oxígeno Adsorbido .....   | 70          |
| <br><u>CAPITULO V</u>  |             |
| <u>ESTUDIO DE LOS ESTADOS INICIALES DE OXIDACION DE SILICIO</u>  |             |
| <u>(111)</u> .....   | 75          |
| V-1.- Reconstrucción de la Superficie de Si (111) y Adsorción de Oxígeno .....   | 75          |
| V-2.- Preparación de la Muestra y Dosificación de Oxígeno  | 79          |
| V-3.- Densidades de Transición Auger .....   | 81          |
| V-3.1.- Silicio (111) 7x7 .....  | 81          |
| V-3.2.- Estados de preoxidación. Recubrimientos de Oxígeno de 0.2 y 0.35 monocapas .....                                   | 82          |
| V-3.3.- Estados iniciales de oxidación. Recubrimiento de 0.6 monocapas de Oxígeno .....                                    | 84          |
| <br><u>CAPITULO VI</u>   |             |
| <u>CRECIMIENTO DE SiO<sub>2</sub> ACTIVADO POR BOMBARDEO ELECTRONICO ...</u>   |             |
| VI-1.- Formación de Oxidos (SiO <sub>2</sub> ) .....   | 87          |
| VI-2.- Dosificación de Oxígeno. Influencia del Procedimiento de Dosificación en los Espectros Auger .....                  | 91          |
| VI-3.- Variación de la Intensidad de las Señales Auger del Si y del SiO <sub>2</sub> con el Recubrimiento de Oxígeno ..... | 94          |
| VI-4.- Calibración de la Señal Auger en Monocapas .....  | 95          |
| VI-5.- Curvas de Crecimiento Experimentales .....  | 100         |

|   | <u>Pag.</u> |
|---|-------------|
| VI-6.- Medida Experimental del Desplazamiento Energético<br>de los Picos Auger .....  | 101         |
| VI-7.- Modelo de Crecimiento .....  | 104         |
| VI-7.1.- Corriente iónica .....   | 105         |
| VI-7.2.- Corriente electrónica .....  | 106         |
| VI-7.3.- Condición de las corrientes acopladas .....  | 110         |
| VI-8.- Resultados Numéricos .....   | 111         |
| VI-8.1.- Determinación del potencial cinético $V_k$ .....   | 111         |
| VI-8.2.- Ley de crecimiento .....   | 112         |
| <br><u>CAPITULO VII</u>   |             |
| <u>DENSIDADES DE ESTADOS DE LA BANDA DE VALENCIA DE LOS OXI-</u>  |             |
| <u>DOS DE ALUMINIO Y SILICIO</u> .....  | 114         |
| VII-1.- Estructura de Bandas del $Al_2O_3$ y del $SiO_2$ .....  | 114         |
| VII-2.- Autodeconvolución de los Espectros Auger del $Al_2$<br>$O_3$ y del $SiO_2$ . Determinación de las anchuras de<br>la banda de valencia y de la banda prohibida ... | 118         |
| VII-3.- Densidades de Transición .....  | 121         |
| VII-3.1.- Oxido de Silicio .....  | 121         |
| VII-3.2.- Oxido de Aluminio .....   | 122         |
| <br><u>CAPITULO VIII</u>  |             |
| <u>CONCLUSIONES</u> .....   | 125         |

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

#### I-1.- La Superficie en la Física del Sólido

La comprensión de las propiedades físico-químicas de los sólidos y su subsecuente incidencia en el desarrollo tecnológico durante el siglo actual se ha debido en gran parte al conocimiento adquirido sobre la estructura microscópica, electrónica y cristalina, y su relación con los fenómenos físicos a escala macroscópica.

El papel jugado por la superficie en el comportamiento general de un material sólido ha estado sujeto durante mucho tiempo a especulaciones debido principalmente a las serias limitaciones existentes, tanto desde el punto de vista teórico como experimental. En la última década la posibilidad de utilizar sistemas de ultra alto vacío así como el desarrollo de teorías y técnicas experimentales superficiales, ha hecho posible investigar la estructura de la superficie y el estudio sistemático de las reacciones que en ella se producen; lo que ha permitido iniciar la interpretación de los fenómenos superficiales.

Los estudios superficiales se refieren a intercaras: sólido-sólido, sólido-gas, sólido-líquido, etc. Su interés no reside solamente en el conocimiento de los fenómenos físicos básicos, tales como: estados superficiales, quimisorción, nucleación, condensación, difusión superficial, etc., si no que incluye implicaciones tecnológicas en importantes campos de la ciencia de materiales: catálisis, electrónica, oxidación, etc.

La mayor parte del esfuerzo experimental se ha concentrado en el estudio de las intercaras vacío-sólido, gas-sólido y sólido-sólido.

lido, sin embargo, el tratamiento teórico de la superficie en su estado actual es bastante rudimentario en comparación con el volumen. La superficie se caracteriza principalmente por la discontinuidad de la periodicidad atómica en la dirección perpendicular a la misma manteniéndola en las direcciones paralelas. Esta pérdida de periodicidad implica que la disposición geométrica de los átomos no tiene en general por qué ser igual a su disposición en el volumen, por ejemplo dilataciones (1) y reconstrucciones de la superficie (2); además el potencial efectivo visto por los electrones de valencia varía del potencial característico del volumen al potencial constante del nivel de vacío, lo que origina que la densidad de estados superficiales difiera de la correspondiente al volumen. En determinados elementos y en circunstancias específicas existen estados electrónicos de la banda localizados cerca de la superficie: son los llamados "estados superficiales" (3) (4) (5), la amplitud de sus funciones de onda crece al acercarse a la superficie. Se cree que su importancia es decisiva sobre todo en fenómenos de quimisorción de átomos extraños a la misma.

Una superficie queda caracterizada al determinarse su composición química y estructuras cristalográfica y electrónica, en los últimos años se ha realizado un gran avance en cuanto a los conocimientos adquiridos sobre estos tres aspectos:

La composición y análisis de las superficies ha sido y es una de las principales áreas de investigación. No obstante, a veces, se ha llegado a conclusiones erróneas, debido a una falta de desarrollo en las técnicas necesarias para resolver un determinado problema. Por ejemplo en los años sesenta se consideraba como criterio de limpieza química de las superficies, la reproducibilidad de los diagramas de di

fracción de electrones lentos (LEED); este criterio no es válido como se ha demostrado posteriormente al realizar medidas Auger. Actualmente el estudio de la composición química de la superficie es un problema prácticamente resuelto, debido a la posibilidad de analizarla mediante la espectroscopía Auger, que pone de manifiesto la existencia de los elementos químicos presentes en la misma.

Un segundo problema básico para la Física del Sólido es la estructura electrónica de bandas del sólido en volumen y en la superficie. En el aspecto experimental, además de la información cuantitativa que puede obtenerse a partir de ciertas cantidades medibles directamente relacionadas con los estados electrónicos, como pueden ser: resistencia eléctrica, poder termoeléctrico, efecto Hall en campos débiles, capacidad calorífica, electrónica, etc., existen diversos métodos espectroscópicos que permiten obtener la densidad de estados de las bandas de valencia y conducción del sólido tales como espectroscopías de fotoelectrones originados por radiación ultravioleta (UPS) ó rayos X (XPS), de absorción o emisión de rayos X blandos (SXES), y experimentos de adsorción óptica (6). En cuanto al aspecto teórico la gran facilidad de cálculo y la variedad de modelos físicos han hecho posible determinar de forma sistemática la densidad de estados de las bandas de la mayoría de las superficies de metales y semiconductores. Sin embargo, comparativamente el conocimiento sobre las estructuras electrónicas de compuestos o aleaciones y de capas de gases adsorbidas sobre sustratos metálicos o semiconductores, en el estado actual es muy primitivo, debido principalmente a la falta de resultados experimentales, lo cual hace que no exista una sistematización de las condiciones de aplicabilidad de los modelos físicos para estos casos.

El tercer aspecto es la estructura cristalográfica del material, la contribución mas importante a la resolución de problemas estructurales de la superficie se debe a la aplicación de la técnica de difracción de electrones lentos LEED (7) (8) (9).

I-2.- La Espectroscopía Auger y la Difracción de Electrones Lentos como Técnicas Superficiales

La espectroscopía Auger (AES) y la difracción de electrones lentos (LEED), técnicas empleadas en este trabajo, son las de utilización mas extendida en el estudio de la superficie. En la situación actual, con el empleo simultáneo de ambas técnicas, puede obtenerse un conocimiento preciso de los tres aspectos básicos de la superficie. La determinación de la composición y geometría superficial ha sido la utilización clásica de dichas técnicas; solo recientemente se ha podido obtener, para algunos materiales, a partir de la espectroscopía Auger, una densidad de transición que refleja la densidad de estados electrónicos ocupados de la superficie, siendo este uno de los principales objetos de este trabajo. No obstante para la interpretación de las densidades de transición obtenidas, es necesario compararlas con los resultados de otras técnicas espectroscópicas, así como con cálculos teóricos de la densidad de estados superficiales. (DOS)

La difracción de electrones lentos (LEED) y las transiciones Auger de baja energía, se sitúan en el rango de energías comprendido entre 10 - 1000 eV. Para  $E \leq 10$  eV la interacción es débil debido a la disminución en energía de los estados finales producidos por colisiones inelásticas, mientras que para  $E \geq 1000$  eV las secciones eficaces de colisión son muy pequeñas (disminuyen como  $E^{-2}$ ). Por esta razón se

sitúan en dicho rango de energías los electrones difractados así como las espectroscopías de emisión utilizadas para caracterizar la superficie del sólido (10) (11).

En la interacción electrón-sólido se pueden considerar tres procesos bien diferenciados:

- i) Interacción coulombiana fuerte con los electrones de valencia. Las colisiones inelásticas que sufren los electrones emitidos o dispersados, originan que sus recorridos libres medios sean de escala atómica  $2 \leq d \leq 2$  (12), por tanto dichos electrones provienen de la superficie del sólido.
- ii) Interacción con los electrones de los niveles internos y núcleos de los átomos. La emisión o dispersión de electrones está caracterizada por pérdidas de energía rápidas o dispersión elástica múltiple (10) (13) (14).
- iii) Procesos resonantes asociados con estados electrónicos localizados en la superficie (10) (12) (15).

#### (1) Difracción de Electrones Lentos (LEED)

La técnica de difracción de electrones lentos (LEED) consiste en detectar los haces reflejados de electrones que han interactuado elásticamente con el sólido (14) (16) (1).

Existen dos tipos de medidas: a) diagramas de difracción correspondientes a las secciones de la red recíproca de la estructura cristalina de la superficie del sólido y b) perfiles de intensidad (curvas I-V) en los que se obtienen los picos de difracción originados por la estructura periódica de la superficie en función de la

energía de los electrones incidentes.

La comparación de las curvas experimentales I-V con las calculadas a partir de la teoría dinámica de dispersión múltiple, permite una determinación bastante exacta de las posiciones atómicas superficiales.

Para resolver un problema estructural determinado hay tres estadios:

- i) Postulación de un modelo estructural
- ii) Cálculo de las intensidades para dicho modelo
- iii) Comparación de las intensidades calculadas y observadas experimentalmente.

En el estado actual de la técnica la comparación se limita a la forma de los espectros, intensidades relativas y posiciones energéticas de los picos de difracción. La posibilidad de comparación numérica, se encuentra aún lejana debido a la insuficiente perfección de los programas de cálculo.

La mayoría de los trabajos realizados hasta el momento se refieren a superficies metálicas de índices bajos, o a quimisorción sobre dichas superficies. Comparativamente se ha trabajado poco en las superficies reconstruidas de elementos sólidos y en compuestos, debido a que el análisis estructural es mucho más complejo. Mientras que en las superficies reconstruidas hay que encontrar un modelo estructural correcto, teniendo en cuenta posibles distorsiones de la estructura del volumen, en el caso de compuestos hay que desarrollar programas de computación capaces de manejar una celdilla unidad con una base compuesta en todo un volumen semi-infinito, y calcular las posibles estructu-

ras.

De todos los trabajos realizados pueden sacarse algunas conclusiones generales:

- a) Las superficies no reconstruidas, de índices bajos de metales son simplemente truncaciones de las correspondientes estructuras de volumen, aunque algunas de ellas exhiben variación del espaciado interplanar de la última capa en la dirección perpendicular a la superficie (1) (14).
- b) Los modelos de las esferas duras, con radios fijados de acuerdo con el tipo de enlace, pueden emplearse para describir las estructuras superficiales, especialmente cuando átomos distintos se adhieren a la superficie, esto permite una interpretación geométrica de los diagramas (17).
- c) El cálculo de las curvas I-V se realiza mediante una aproximación en que el núcleo y los electrones de las capas internas del átomo se sustituyen por esferas, dentro de ellas el potencial tiene simetría esférica, mientras que los electrones de valencia y conducción originan un potencial constante entre esferas (14).

## (2) La Espectroscopía Auger (AES)

Las transiciones Auger (18) se originan cuando un electrón de un nivel energético superior llena una vacante producida en un nivel interno de un átomo; la energía liberada en esta transición puede emitirse en forma de Rayos X o transferirse a otro electrón que sale del átomo como un electrón Auger; ambos procesos son competitivos, sin embargo el proceso Auger es más probable para el rango de bajas energías  $\leq 2$  KeV. Su energía es característica del material e independiente de

la energía del haz de electrones (rayos X o iones) incidente que produce el hueco inicial.

Si en la transición XYZ intervienen tres niveles atómicos discretos, la energía del electrón Auger viene dada por:

$$E_A = E_X - E_Y - E_Z - \Delta E \quad (I-1)$$

donde  $E_X$  es la energía de ionización del nivel X referida al nivel de Fermi de la muestra, e  $\Delta E$  es una corrección debida a efectos de correlación entre los huecos finales y a la relajación de los electrones de valencia producida por la ionización inicial.

Cuando uno o los dos electrones que produce la desexcitación pertenecen a la banda de valencia del sólido, transiciones XYV ó XVV,  $E_Y$ ,  $E_Z$  o ambas se sustituyen por la energía del electrón en la banda  $\xi$ , pudiendo tomar  $\xi$  cualquier valor dentro de ella. En este caso la extensión en energía del espectro Auger es una o dos veces respectivamente la anchura de la banda de valencia del material.

En los últimos años la espectroscopía Auger ha sido una de las técnicas analíticas mas ampliamente utilizada en el estudio de la superficie debido a: i) alta sensibilidad ( $\approx$  centésimas de monocapa) para el análisis químico; ii) rapidez en la adquisición de datos debido a su alto rendimiento; iii) posibilidad de detectar todos los elementos con número atómico superior al del Helio.

#### i) AES como técnica de análisis químico

La utilización de los electrones Auger para identificar impurezas superficiales, o como técnica espectroscópica para obtener información sobre la densidad local de estados en la superficie, fué su

gerida por Lander (19). Sin embargo, hasta 1968 no se utilizó de forma sistemática, ya que las transiciones Auger están superpuestas a un fondo de electrones secundarios su pequeña intensidad dificulta su observación, la posibilidad de derivar el espectro de electrones secundarios respecto a la energía (20) hace que los picos Auger sean más discernibles aumentando la sensibilidad de la técnica.

La intensidad Auger en un sólido depende de la concentración atómica del elemento que origina la transición Auger y de la energía de la transición, además de otros parámetros dependientes de la estructura de la muestra, condiciones de medida, etc. (21)(22). En un principio AES como técnica analítica se limitó a la determinación de los elementos que componían la superficie. Sin embargo, al conocerse la profundidad de escape de los electrones en función de su energía se hizo posible obtener información cuantitativa, permitiendo la evaluación de la cantidad de un determinado elemento presente en la superficie (22). En el estado actual los resultados cuantitativos no pueden determinarse con una exactitud superior al 20%, sin el empleo de correcciones apropiadas.

#### ii) AES como espectroscopía de bandas

La utilización de la técnica Auger como espectroscopía de bandas está mucho menos desarrollada.

Las transiciones Auger en que el estado final está formado por uno o dos huecos en la banda de valencia del sólido (XYV y XVV X, Y = nivel interno, V = banda de valencia) dependiendo del elemento en que se produce la transición, pueden ser de dos tipos: cuasiatómicas o de tipo banda (23). En las transiciones cuasiatómicas, no puede es-

tablecerse una correlación entre la forma de los picos Auger y la densidad de estados de la banda. En las transiciones XVV de origen cuasiatómico se observa una serie de picos agudos, cuyas energías pueden interpretarse en términos de configuraciones atómicas múltipletes, debidas a la interacción electrostática y magnética entre los huecos finales, aunque los picos Auger asociados a los términos espectrales, reflejan en cierta medida la anchura de las bandas en que se encuentran los dos huecos.

El origen de dichas transiciones, puede explicarse físicamente, provocado por la ionización del nivel interno, estado inicial de la transición Auger, la presencia de carga adicional originaría una fuerte modificación del potencial periódico del cristal que da lugar a la estructura de bandas, tendiendo a que el sistema tenga mas un carácter atómico.

Transiciones cuasiatómicas aparecen en los espectros Auger en que intervienen bandas d estrechas de los metales de transición como Cu, Ag, Zn, Ni (24-29) y en los espectros de elementos electronegativos en compuestos como la transición KVV del oxígeno en los óxidos (30).

En las transiciones XVV de tipo banda, la forma de los picos Auger representa la autoconvolución de la densidad de estados modulada por la probabilidad de transición de todos los estados de la banda.

Asumiendo una probabilidad de transición constante (24), independiente de la energía del electrón dentro de la banda; la probabilidad de una desexcitación Auger con participación de los electrones de energía  $\xi - \Delta$  y  $\xi + \Delta$  es proporcional al producto de la densidad de estados para dichas energías  $N_V (\xi + \Delta) N_V (\xi - \Delta)$ .

La variable  $\Delta$  toma valores tales que  $\xi - \Delta$  y  $\xi + \Delta$  se mantienen dentro de los límites de la banda ( $\xi_0$ )

$$\begin{aligned} - \xi \leq \Delta \leq \xi & \quad \text{para } 0 \leq \xi \leq 1/2 \xi_0 \\ -(\xi_0 - \xi) \leq \Delta \leq (\xi_0 - \xi) & \quad \text{para } 1/2 \xi_0 \leq \xi \leq \xi_0 \end{aligned} \quad (\text{I-2})$$

La probabilidad total correspondiente a la energía  $\xi$  es:

$$N(\xi) = \begin{cases} \int_0^{\xi_0} N_V(\xi + \Delta) N_V(\xi - \Delta) d\Delta & 0 \leq \xi \leq 1/2 \xi_0 \\ \int_{\xi_0 - \xi}^{\xi_0} N_V(\xi + \Delta) N_V(\xi - \Delta) d\Delta & 1/2 \xi_0 \leq \xi \leq \xi_0 \end{cases} \quad (\text{I-3})$$

La distribución de energía  $N(E)$  de los electrones Auger se obtiene de  $N(\xi)$  sin más que realizar el cambio de variable  $E$  por  $\xi$  de acuerdo con (I-1) (31).

Por tanto a partir de los espectros Auger, sin más que deconvolucionar dichos espectros puede obtenerse una densidad de transición directamente comparable con la densidad local de estados ocupados en la superficie.

Esta posibilidad de la espectroscopía Auger ha sido investigada en escasas ocasiones: en los espectros KVV del grafito (32),  $L_{2,3}VV$  (33) y  $L_1L_{2,3}V$  (34) del Silicio y  $K L_{2,3}V$  y KVV del Magnesio y algunos de sus compuestos (35).

Recientemente, se ha desarrollado un método de autodeconvolución que permite, a partir de las transiciones Auger XVV, obtener una densidad de transición, la cual puede correlacionarse con las densidades de estados calculadas teóricamente y obtenidas a partir de otras técnicas de espectroscopías de bandas XPS, UPS, SXES, etc. (36), aplicándose dicho método a transiciones Auger de elementos puros (37).

En resumen la espectroscopía Auger y la difracción de electrones lentos permiten el estudio y caracterización de superficies atómicamente limpias de elementos puros y sus compuestos, así como el estudio de las reacciones superficiales en cristales: quimisorción, oxidación o crecimiento de materiales sólidos.

### I-3.- Objeto del Presente Trabajo

En este trabajo nos proponemos:

- Obtención de láminas monocristalinas de Al(111) epitaxiadas sobre sustratos de mica.
- Estudio de la interacción superficial de Silicio con el monocristal de Al(111).
- Estudio de las primeras etapas de oxidación de Al(111).
- Estudio de la preoxidación y oxidación de Si(111) inducida por bombardeo electrónico.
- Obtención de las densidades de transición para los óxidos de Aluminio y Silicio y su comparación con las densidades de estado obtenidas a partir de otras técnicas espectroscópicas.

Las técnicas básicas utilizadas son la espectroscopía Auger y la difracción de electrones lentos (LEED).

Debido a que la estructura cristalográfica del Aluminio es relativamente sencilla, (sistema cúbico centrado en las caras) y a que su modelo electrónico es el mas simple de los posibles para materiales sólidos (sus bandas de valencia están formadas por electrones cuasi-libres), es uno de los elementos mas adecuados para realizar cualquier estudio referente a fenómenos superficiales. Sin embargo, como es bien conocido, existe una gran dificultad en la preparación de láminas mono

cristalinas de Aluminio atómicamente limpias, como prueban los escasos resultados experimentales existentes en la bibliografía de láminas delgadas de Aluminio.

La interacción de Silicio con superficies limpias de Aluminio (111) obtenidas por evaporación tiene un gran interés tanto en la tecnología actual de células de conversión fotoeléctrica, a base de monocristales de Silicio, como en la formación de contactos ohmicos en la industria de semiconductores.

La tecnología de células de conversión fotovoltaica, se haya limitada en su aplicación industrial por el elevado costo del material base, el monocristal de Silicio. El conocimiento de los parámetros básicos que rigen la reacción de Si con superficies metálicas, permitiría por una parte, el desarrollo a largo plazo de elementos fotoconvertidores en lámina delgada de bajo coste, sobre monocristales metálicos previamente crecidos por evaporación sobre soportes monocristalinos aislantes; y por otra la utilización de Al como contacto ohmico.

El interés del estudio en superficies de Silicio reside sobre todo en la existencia de estados superficiales intrínsecos. En este caso la probabilidad de quimisorción de átomos extraños en la superficie es diferente de los materiales con densidades electrónicas superficiales análogas a la del volumen. Actualmente existen cálculos teóricos de densidades electrónicas de superficies (111) de Silicio reconstruidas (7x7), que permiten la comparación con los resultados experimentales.

Analogamente el conocimiento de los fenómenos asociados a las superficies de Al(111) y Si(111) tiene un interés considerable por sus implicaciones tecnológicas.

El crecimiento de capas de óxido en cristales de Silicio es un problema básico de la tecnología planar de semiconductores, un conocimiento preciso del espesor de la capa de óxido y del proceso de oxidación son de gran importancia para el diseño y producción de componentes electrónicas de Silicio. Por otra parte la determinación de las estructuras electrónicas de los óxidos de Aluminio y Silicio puede permitir una comprensión mas precisa de las propiedades macroscópicas de ambos materiales, y como consecuencia su mejor aprovechamiento tecnológico. En particular el óxido de Aluminio, se utiliza actualmente como capas aislantes en reactores termonucleares.

El presente trabajo se ha dividido en los siguientes capítulos: Este capítulo I está dedicado a una introducción general de los fenómenos superficiales y de las técnicas utilizadas para su estudio. En el capítulo II se describen algunos aspectos experimentales generales así como el tratamiento de datos realizado en este trabajo. El capítulo III detalla el crecimiento epitáxico y caracterización de la superficie de monocristales de Aluminio (111) así como la interacción de Silicio evaporado sobre el monocristal de Aluminio. En el capítulo IV se determinan las estructuras eléctrica y cristalina del estado inicial de oxidación de Al(111). En el capítulo V se estudia la estructura electrónica de la superficie de Si (111) reconstruida (7x7), y su variación en los estados iniciales de quimisorción de Oxígeno. En el capítulo VI se estudia el proceso de crecimiento de óxido de Silicio activado por bombardeo electrónico, a la vista de la teoría de oxidación, originalmente formulada por Cabrera y Mott. En el capítulo VII se obtienen las densidades de transición de los óxidos de Aluminio y Silicio. Finalmente en el capítulo VIII se exponen las conclusiones mas importantes a que nos ha conducido este trabajo.

## CAPITULO II

### SISTEMA EXPERIMENTAL, CUESTIONES GENERALES Y TRATAMIENTO DE DATOS

El objeto del presente capítulo, es describir algunos aspectos generales concernientes a métodos de medida y tratamiento de datos comunes a todos los capítulos posteriores, y necesarios para comprender los resultados obtenidos en estos.

En el apartado 1 se describe, someramente, el sistema de ultra alto vacío en el cual se han desarrollado las distintas experiencias de este trabajo; en el apartado 2, el método usualmente empleado para la limpieza de las muestras; mientras que en el apartado 3 se explica brevemente el tratamiento matemático a que se han sometido los espectros Auger, con el fin de obtener información sobre la estructura de bandas de la superficie; por último en el apartado 4 se describe el método seguido para la obtención de las curvas experimentales I-V, así como algunas cuestiones generales de la teoría de dispersión, utilizada en los programas de cálculo de dichas curvas.

#### II-1.- Sistema Experimental

El dispositivo experimental utilizado es una unidad comercial Varian de ultra alto vacío LEED/Auger que trabaja en el rango de presiones de  $10^{-10}$  Torr. Este sistema, cuya descripción detallada puede encontrarse en (38) (39), consta de: una óptica LEED de cuatro rejillas con una pantalla fluorescente, que permite la observación de los haces de electrones difractados; un analizador cilíndrico especular CMA, que se utiliza para el análisis de los electrones secundarios; dos cañones de electrones de 10 - 1.500 eV y 30 - 3000 eV de energía respectivamente, y un cañón de iones.

El cañon de mayor energía, concéntrico a los cilindros del analizador está compuesto de filamento de tungsteno, extractor, lentes de focalización y placas deflectoras; permitiendo obtener haces de electrones con energías variables entre 30 y 3000 eV e intensidades entre 0 y 100  $\mu$ A, siendo el tamaño típico del haz  $\approx$  25  $\mu$ m.

El cañon de electrones de menor energía, entre 10 y 1500 eV e intensidad de 0 a 20  $\mu$ A, está situado detrás de la óptica LEED, y fuera del eje óptico con el fin de eliminar la posibilidad de que el material evaporado del cátodo incida sobre la muestra; el haz electrónico emergente se desvía electrostáticamente, hacia el eje de la óptica LEED donde se focaliza en dos etapas dirigiendolo hacia la muestra.

El cañon de iones consta de: una rejilla polarizada positivamente respecto a tierra, un filamento y un extractor a -120 V y -170 V respectivamente respecto a la rejilla y una pantalla a tierra, todo el conjunto flota a una tensión variable de 0 - 600 V respecto a tierra.

Los electrones emitidos por el filamento son acelerados por la rejilla, a una energía de 120 eV, suficiente para ionizar el gas que se encuentra en el interior de la rejilla, los iones son focalizados por el extractor y abandonan el recinto, colimandose a la salida, un sistema de focalización y deflexión hace que el haz de iones incida sobre la muestra, su energía puede variarse entre 130 y 600 eV y el rango de corriente iónica se sitúa entre 0 y 100  $\mu$ A.

Tambien se ha construido, y anexionado al sistema un evaporador de doble filamento, con control de crecimiento de cuarzo oscilante incorporado; los filamentos están constituidos por dos conos de hi

lo de tungsteno de 0.8 mm de diámetro, todo el conjunto está introducido en un dispositivo, que se refrigera desde el exterior con Nitrógeno líquido.

#### II-2.- Método de limpieza de la muestra

El método utilizado para la limpieza de las muestras "in situ" consiste en una serie de ciclos de calentamiento y bombardeo iónico. El calentamiento se realiza por medio de un horno de Molibdeno ( $R \approx 2.2 \Omega$ ) en contacto directo con la muestra, pudiéndose de esta forma alcanzar una temperatura máxima de 1300°C. El bombardeo iónico se lleva a cabo mediante un haz de iones de Argon N 55 con una energía variable entre 130 y 600 eV, el gas es introducido en el sistema a través de una válvula de fuga regulable. Las condiciones usuales de trabajo fueron: presión de Argon  $5 \times 10^{-5}$  Torr, energía de los iones 500 eV y densidad de corriente iónica  $10 - 15 \mu A/cm^2$ .

El procedimiento es bastante eficaz y son suficientes unos pocos ciclos para obtener superficies limpias y ordenadas.

#### II-3.- Obtención de la densidad local de estados a partir de la auto-deconvolución de los espectros Auger $L_{2,3}$ VV

Todos los espectros Auger fueron registrados con el CMA en el modo diferencial  $dN(E)/dE$ , estando la energía de los electrones Auger referida al nivel de Fermi de la muestra, que coincide aproximadamente con el potencial del cilindro interno del analizador. Antes de realizar los registros de los espectros Auger, y debido a que la resolución del analizador depende de la posición de la muestra, se procedió a determinar, para la posición de medida, dicha resolución, midiendo la anchura  $\Delta E$  y la energía  $E$  del pico elástico; la resolución relativa del instrumento viene dada por  $R = \frac{\Delta E}{E} \times 100$  y es independiente de la

energía, su valor en todas las medidas realizadas fué  $R \leq 0.5\%$ .

El método utilizado en este trabajo en la obtención de las densidades de transición, a partir de las transiciones Auger  $L_{2,3}VV$ , es un método de inversión global de alta resolución, basado en la transformada rápida de Fourier de tipo discreto (FFT) (36). Este método ha sido anteriormente aplicado con éxito en la obtención de densidades locales de estados, de distintos elementos (37). Una descripción detallada del método puede encontrarse en las referencias (36, 37). Así pues, nos limitaremos en lo que sigue, a dar una explicación somera de los pasos que incluye la autodeconvolución y de las consideraciones específicas, relativas al método que se han incorporado al presente estudio.

- i) El espectro de electrones secundarios, en el rango de energías en que aparecen las transiciones Auger  $L_{2,3}VV$ , está formado por dos contribuciones, una proveniente de las transiciones Auger, y otra de los electrones secundarios inelásticamente dispersados; siendo necesario eliminar esta contribución para realizar la autodeconvolución de los espectros.

De acuerdo con desarrollos recientes (40), en el proceso de eliminación del fondo, existen algunas ambigüedades puesto que el fondo de electrones secundarios tiene una expresión analítica con parámetros diferentes, para los distintos rangos de energías en que aparecen las transiciones Auger, esto origina que los picos Auger una vez integrados no alcancen el cero de intensidad en la zona de bajas energías. Esta misma situación se presenta también para el pico elástico. Por tanto, restar el fondo es un problema complejo,

ya que es imposible ajustar un fondo correcto con solo unos pocos puntos en el rango de alta energía de la señal, mientras se deja libre la zona de bajas energías. No obstante utilizando fondos distintos, se reproducen las posiciones energéticas y las intensidades relativas de los picos de la densidad de transición obtenidas (37).

El criterio que se ha utilizado en este trabajo, ha sido: restar un fondo de la forma  $(E + E')^{-h}$  donde  $E'$  y  $h$  son parámetros ajustables para cada espectro Auger (41).

- ii) Integración de los espectros Auger y del pico elástico, ya que ambos se registran en el modo diferencial. En este modo, la relación señal ruido es mucho mayor que si se registraran directamente las curvas  $N(E)$ . A continuación se resta una línea recta, con objeto de que las curvas integradas empiecen y terminen en cero.
- iii) Deconvolución del espectro Auger con el pico elástico registrado a la misma energía que el pico Auger principal. Este paso tiene por objeto eliminar del espectro los efectos instrumentales, y parcialmente las estructuras que aparecen en el espectro debidas a pérdidas características (plasmones), que sufren los electrones Auger al salir del sólido.
- iv) Autodeconvolución de los espectros, con lo que se obtiene la densidad de transición.

La densidad de transición, puede correlacionarse con la densidad de estados de la banda de valencia obtenida, por otras espectroscopías de bandas, (UPS, XPS, SXES) y por cálculos teóricos. No obstante la correlación es válida para las posiciones de los picos, pero no en

las intensidades relativas. Esto es debido a que se consideran constantes e iguales los elementos de matriz de la probabilidad de transición en toda la banda, dichos elementos, realmente dependen de los estados iniciales y finales de los dos electrones participantes en la transición.

La aproximación utilizada de la constancia de los elementos de matriz, motiva que las intensidades obtenidas para los distintos picos que forman la banda de valencia no sea exacta, ya que los picos Auger están influenciados por dichos elementos, así como por efectos superficiales y de localización.

Las mejoras realizadas en el método, a) lectura de las curvas Auger experimentales a intervalos de 0.25 eV y b) selección mas automática de la ventana espectral (36); permiten conservar una resolución final de  $\approx 0.25$  eV, la pérdida de resolución podría originar la eliminación de algún pico en la densidad de transición (37).

#### II-4.- Determinación de la estructura superficial mediante difracción de electrones lentos (LEED)

Los electrones elásticamente difractados por el material, constituyen las figuras de difracción LEED. La determinación de estructuras mediante LEED se realiza en muestras con una simetría bidimensional paralela a la superficie, dicha estructura puede describirse mediante una celdilla unidad definida por dos vectores en el plano de la superficie.

Si se supone un haz de electrones incidente monoenergético, este puede describirse como una onda plana, con una energía y una dirección bien definidas.

$$\psi_i(r) = B \exp(i \bar{k}_0 \bar{r}) \quad (\text{II-1})$$

$\psi_i(r)$  - función de onda de los electrones incidentes

$\bar{k}_0$  - vector de onda ( $\bar{k}_{0//}$ , componente paralela a la superficie)

$$\bar{E} = \hbar^2 \frac{|\bar{k}_0|^2}{2 m_e} \quad \text{energía de los electrones}$$

Debido a la periodicidad del cristal e independientemente del mecanismo de difracción, las funciones de onda difractadas obedecen el teorema de Bloch, lo que conduce a

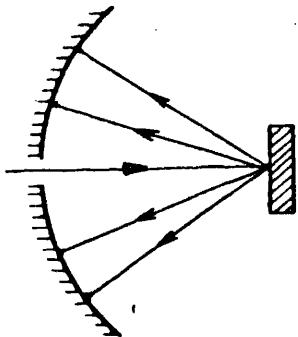
$$\psi_d(r) = \sum_{\bar{g}} \beta_{\bar{g}} \exp(i \bar{k}_{\bar{g}} \bar{r}) \quad (\text{II-2})$$

$$\bar{k}_{\bar{g}} = [k_{0x} + g_x, k_{0y} + g_y, - (2E - |\bar{k}_{0//} + \bar{g}|^2)^{1/2}] \quad (\text{II-3})$$

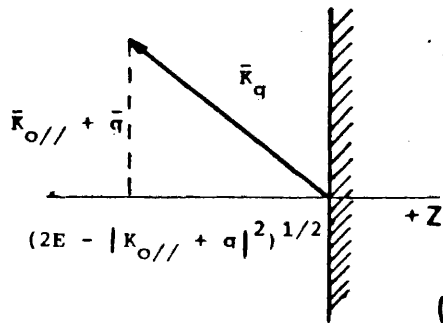
$\psi_d(r)$  - función de onda difractada

$\bar{g}$  - vector de la red recíproca

Es decir, los electrones difractados forman una serie de haces discretos, cada uno de ellos con una componente distinta del momento paralela a la superficie. La dirección de los haces está determinada por:  $\bar{k}_{0//}$ ,  $\bar{g}$  y  $E$ , Fig. (1).



(a)



(b)

Fig.1(a). Difracción del haz incidente en una serie de haces discretos.

(b). Determinación de la dirección de un haz difractado.

Para una energía incidente finita, solo un número de haces emergen del cristal. Si  $(\bar{k}_{O \parallel} + \bar{g})$  aumenta, la componente  $z$  del momento del haz difractado disminuye, Fig. (1b), y al alcanzar valores  $(\bar{k}_{O \parallel} + \bar{g}) \simeq 2E$  los haces difractados son casi paralelos a la superficie. A medida que la energía incidente aumenta, mas haces difractados pueden alcanzar la pantalla, por lo tanto el n° de manchas que aparecen en la misma es mayor, una mancha por cada valor de  $\bar{g}$ . Utilizando pantallas esféricas y colocando el cristal en el centro de dicha esfera, la figura de difracción representa una imagen directa de la red recíproca de la estructura de la superficie.

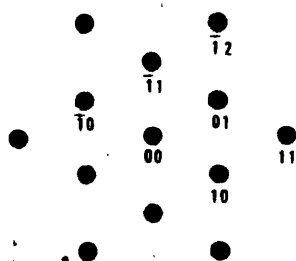


Fig. (2). Diagrama de difracción producido por los haces difractados.

Cada vector bidimensional de la red recíproca se utiliza para nombrar la mancha correspondiente. La mancha producida por un haz con componentes de momento paralelas a la superficie  $(\bar{k}_{O \parallel} + \bar{g})$  donde  $\bar{g} = h \bar{A} + k \bar{B}$ , se refiere como la mancha  $(h k)$  ( $\bar{A}$ ,  $\bar{B}$ , vectores que definen la red recíproca). En la Fig. (2) se muestran las designaciones realizadas para algunas manchas de una figura de difracción de LEED.

Por tanto, el tamaño y forma de la celdilla unidad de la superficie puede obtenerse a partir de las figuras de difracción de los electrones elásticamente difractados. Para determinar el contenido de la celda y el espaciado entre la primera capa de la superficie y el

crystal, es necesario realizar medidas de la intensidad de las manchas de difracción en función de la energía de los electrones incidentes (curvas I-V).

#### A - Medida experimental de las curvas I-V

Las curvas experimentales (I-V) se han obtenido mediante un fotómetro puntual, que permite medir la intensidad de las manchas producidas por los electrones difractados en la pantalla fluorescente. El fotómetro es un teleobjetivo acoplado a un fotomultiplicador, el conjunto puede enfocarse en cualquier punto de la pantalla (38); como el tamaño del área seleccionada en la pantalla por el fotómetro corresponde a una anchura de  $\approx 4^\circ$ ; y la anchura angular de los rayos difractados es  $\leq 2^\circ$ , la intensidad analizada corresponde a la contribución de todos los electrones que constituyen el haz difractado. Una vez enfocado el punto deseado, el fotómetro se mantiene manualmente en la posición correcta, mientras se procede a la medida de la intensidad de la mancha, en función de la energía de los electrones incidentes. La salida del fotómetro se conecta al eje Y de un registrador y el voltaje del cañón de electrones (proporcional a la energía de los electrones incidentes) al eje X, dicho voltaje también se varía manualmente en el rango de energías escogido (15 - 150 eV).

Como la distribución de los electrones difractados, es función del ángulo formado por el haz de electrones incidentes y la superficie de la muestra ( $\theta, \varnothing$ ), estos ángulos deben determinarse con precisión.

Los ángulos  $\theta$  y  $\varnothing$  se encuentran representados en la Fig. (3),  $\theta$  es el ángulo formado por el haz incidente y la normal a la superficie y  $\varnothing$  está definido por la proyección del haz incidente en la superficie

y una dirección cristalográfica específica de la misma.

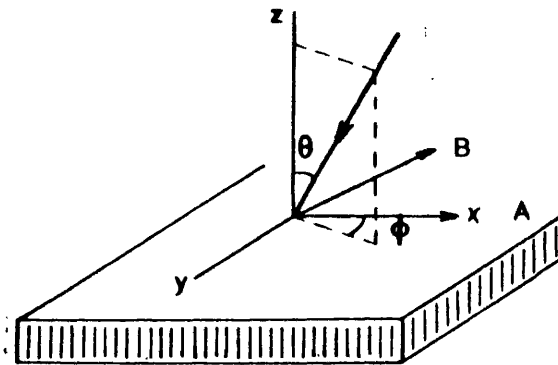


Fig. (3). Representación del haz de electrones incidente en la superficie.

La muestra se encuentra montada en un horno con una cabeza goniométrica, lo que permite variaciones independientes de ambos ángulos. Primeramente se determina la incidencia normal, a partir de la cual puede realizarse una calibración del goniómetro del horno, para la determinación del ángulo  $\theta$ . El procedimiento utilizado es el siguiente: El espectro de los haces no especulares equivalentes  $(10)(\bar{1}1)$  y  $(0\bar{1})$  de la superficie de Aluminio (111) Fig. (2), que es la utilizada en este trabajo, en el rango de energías de 80 eV es particularmente sensible a la orientación, por tanto se va variando la posición de la muestra hasta que dichos haces son iguales en el rango de 80 eV; esta orientación se define como  $\theta = 0$ , y el ángulo  $\theta$  para otras posiciones de la muestra se mide con referencia a dicha orientación.

Como en nuestro caso el horno no posee goniómetro para el ángulo  $\phi$ , dicho ángulo se determina a partir de los diagramas de difracción.

El recorrido de los electrones incidentes se ve afectado en proporción inversa a su energía, por los campos magnéticos residuales en la cámara de análisis (campo magnético terrestre o apantallamientos imperfectos de los imanes de la bomba iónica). Este hecho provoca que al variar la energía de los electrones incidentes, los ángulos  $\theta$  y  $\phi$  varíen de forma continua. El efecto del campo magnético residual puede fácilmente detectarse observando el movimiento de la mancha (00) en la pantalla, con la variación de la energía de los electrones incidentes; con objeto de compensar el campo, se dispusieron externamente una serie de imanes permanentes en torno al sistema de vacío, hasta conseguir un movimiento mínimo del haz (00) en la pantalla: la situación obtenida es la siguiente: el haz (00) permanece fijo hasta  $\approx 30$  eV, moviéndose muy lentamente entre 30 y 15 eV, para energías inferiores el movimiento es muy rápido no pudiendo mantenerse enfocado con el fotómetro.

Los datos presentados en este trabajo, se encuentran en unidades arbitrarias, ya que la intensidad absoluta del haz incidente no se conoce; no obstante se preservan las intensidades relativas entre los picos de difracción, puesto que las curvas experimentales, se han normalizado con la corriente de emisión del cañón de electrones (proporcional a la que se recibe de la muestra), dividiendo punto a punto la intensidad del haz para una energía determinada, entre el valor de la corriente incidente a la misma energía. La corriente de emisión del cañón de electrones depende muy marcadamente del voltaje aplicado, no siendo posible estabilizar la intensidad de emisión para todo el rango de energías de las curvas I-V, ( $15 \text{ eV} \leq E \leq 160 \text{ eV}$ ). Para cada medida dicha dependencia permanece inalterada, lo cual se comprobó midiendo al principio y al final de cada toma de datos, sin embargo cambia considerable-

mente cuando el cátodo del cañon es expuesto a gases o se abre el sistema para cambiar la muestra. Por esta razón es necesario, realizar una curva  $I_{\text{cañon}} - V_{\text{cañon}}$  cada vez que se hace una serie de medidas I-V.

#### B - Cálculo de las curvas I-V

Para el cálculo de las intensidades LEED, se ha utilizado la teoría dinámica de dispersión múltiple desarrollada por Pendry. Dicha teoría considera el cristal formado por un conjunto semi-infinito de capas, descomponiéndose la difracción del electrón incidente en cuatro estadios:

- i) Interacción del electrón con un ión
- ii) " con un plano de iones
- iii) " con una capa formada por varios planos
- iv) " resultante con todo el cristal como suma de las interacciones con el conjunto de capas.

El mayor problema que se presenta en la interacción del electrón con el núcleo atómico, es la determinación del potencial que actúa sobre el electrón. Al formar los átomos un cristal, su estructura electrónica se distorsiona careciendo de simetría esférica. No obstante es posible simplificar el problema; cerca del núcleo y debido a la carga nuclear, puede desprejarse la interacción con átomos vecinos expresándose el potencial como  $-Z/r$ ; lejos del núcleo, la influencia de los átomos vecinos es más pronunciada, pero el potencial es más débil. La aproximación utilizada consiste en construir las mayores esferas que no se solapen alrededor del núcleo; en el interior el potencial tiene simetría esférica y fuera un valor constante. En la Fig. (4) se muestra el potencial en el sólido a lo largo del eje perpendicular a la superficie.

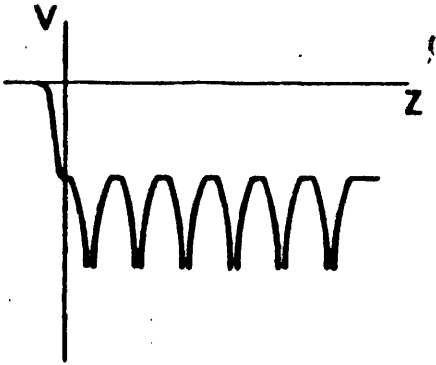


Fig. (4). Sección transversal del potencial en un cristal.

Suponiendo que la densidad electrónica no se modifica por el electrón incidente, el potencial dentro de la esfera se construye a partir de la densidad de carga del átomo del cristal. La ecuación de Schrödinger que gobierna el movimiento del electrón incidente, con función de onda  $\psi(\vec{r}_0, s_0)$  ( $r_0$ , coordenadas de posición,  $s_0$  de spin), dentro de la esfera puede expresarse:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_0^2 - \frac{z}{|\vec{r}_0|} + v_s(\vec{r}_0) + \sum_j \int \sum_{s_j} \frac{|\psi_j(\vec{r}_j, s_j)|^2}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_j|} d^3 \vec{r}_j \right] \psi(\vec{r}_0, s_0) - \sum_j \left[ \int \sum_{s_j} \frac{\psi_j^*(\vec{r}_j, s_j) \psi(\vec{r}_j, s_j)}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_j|} d^3 \vec{r}_j \right] \psi_j(\vec{r}_0, s_0) = E \psi(\vec{r}_0, s_0)$$

donde:

$z$  - carga nuclear

$v_s(\vec{r}_0)$  potencial debido a carga de apantallamiento

$\psi_j(\vec{r}_j, s_j)$  funciones de onda de los electrones del átomo, dichas funcio

nes han sido calculadas por Herman y Skillman (42), Clementi (43), y Clementi-Roetti (44).

La ecuación (II-4) es la aproximación de Hartree-Fock a la solución del problema de la interacción del electrón incidente con un ión. El primer término entre corchetes, representa simplemente el movimiento del electrón en el campo electrostático del núcleo mas los electrones de los niveles internos del átomo, el segundo término es debido a consideraciones de antisimetría para el canje de partículas, ya que dos electrones no pueden estar en la misma posición en el mismo instante de tiempo, cada electrón se encuentra rodeado de una región sin otros electrones y por tanto a menor potencial.

El problema que se plantea al resolver dicha ecuación es que el término de canje tiene la forma de un operador no local. Slater sugirió que dicho potencial puede aproximarse por un potencial local (45), basándose en la solución de Dirac para las ecuaciones de Hartree-Fock de un gas de electrones con densidad uniforme  $\rho_0$ . La expresión analítica obtenida por Dirac para la contribución del canje es (46):

$$V_c(\bar{k}) = -4 F(\eta) \left( \frac{3\rho_0}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II-5})$$

donde:

$\rho_0$  - densidad de carga electrónica

$\eta = k/k_F$  relación entre los momentos de dos electrones, uno con energía  $E$  y el otro con la energía de Fermi  $E_F$ .

$$F(\eta) = 1/2 + \frac{1 - \eta^2}{4} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| \quad (\text{II-6})$$

Slater asume que el potencial viene dado por la expresión (II-5) pero:

a) Promediando para todos los electrones debajo de la superficie de Fermi.

b) Siendo  $\rho_0$  - la densidad local de electrones  $\rho(\vec{r})$ .

Con ello la contribución del canje en la aproximación de Slater es:

$$v_c^s(\vec{r}) = - 3 \left[ \frac{3 \rho(\vec{r})}{8 \pi} \right]^{1/3} \quad (\text{II-7})$$

Una alternativa a dicha aproximación fué propuesta por Kohn y Sham (47), a partir de un trabajo previo de Gaspar (48), siguiendo un método variacional que minimiza la energía total del sistema como función de la densidad de electrones. El resultado es equivalente a utilizar en la aproximación de Slater para  $F(\eta)$  el valor de la energía de Fermi, en vez de su promedio, en este caso

$$v_c^{\text{KSG}}(\vec{r}) = \frac{2}{3} v_c^s(\vec{r}) \quad (\text{II-8})$$

Además existe una aproximación debida a Hedin-Lundquist (49), utilizando un método mas sofisticado, aunque los resultados son análogos, por lo que dicha aproximación no se utilizará en el presente trabajo.

La resolución de la ecuación de Schrödinger (II-4) da lugar a un conjunto de desfases dependientes de la temperatura, (uno para cada valor del n° cuántico l) de los que se obtiene una matriz de dispersión. La dependencia de los desfases con la temperatura proviene de que se tienen en cuenta las vibraciones térmicas de los iones.

El potencial constante entre las esferas consta de un término real y otro imaginario. El término imaginario representa la atenuación de los haces elásticamente difractados, y se introduce en la ecuación de Schrödinger como un potencial constante imaginario  $i V_{oi}$ ; mientras que la parte real denominada potencial interno, no se incluye en dicha ecuación, determinandose posteriormente como la diferencia de energía

entre las curvas (I-V) calculadas y experimentales.

Los tres últimos apartados se realizan mediante un cálculo perturbativo (RFS) (14) asumiendo que la transición desde el vacío al cristal es suave y no produce dispersión adicional, en dicho cálculo se considera explícitamente la dispersión múltiple, analizando todos los procesos en que el electrón puede ser dispersado de forma consecutiva por  $n$  átomos.

El desarrollo de la teoría así como su aplicación para la de terminación de las estructuras superficiales, se encuentra ampliamente expuesto en la bibliografía (14) (38).

### CAPITULO III

#### EPITAXIA DE ALUMINIO (111) SOBRE MICA; INTERACCION DE SILICIO CON LA SUPERFICIE DE Al (111) EPITAXIADA

##### III-1.- El crecimiento Epitáxico, Factores Determinantes

El estudio del crecimiento ordenado de unos materiales sobre otros data de principios de siglo. Baker (50) observó la propiedad que poseen los sustratos cristalinos de inducir su propio orden en un material crecido sobre ellos, estudiando sistemáticamente el crecimiento de algunos haluros alcalinos sobre compuestos análogos. Sin embargo, estos trabajos estaban muy limitados tanto por las técnicas accesibles de análisis estructural (microscopía óptica) y de crecimiento (a partir de disoluciones), como por el escaso conocimiento que se poseía sobre la estructura interna de los cristales. El establecimiento de la cristalografía como ciencia, a raíz del descubrimiento de los Rayos X, contribuyó esencialmente al desarrollo de la investigación sobre crecimientos cristalinos. Se define por primera vez el término "epitaxia" (Roger 1928) (51) entendida como "una ordenación cristalina perfecta de los átomos del depósito" y se establecen una serie de reglas necesarias para que se produzca dicho fenómeno: "El crecimiento ordenado solo tiene lugar entre planos paralelos, con forma idéntica o cuasi-idéntica y espaciados similares".

La posibilidad de aplicar la difracción de electrones de alta energía (HEED) en el rango de KeV como técnica de análisis estructural, supuso un nuevo avance en el estudio de la epitaxia. En el período 1930-1950 el número de crecimientos epitáxicos observados se extiende a un rango muy amplio de sustratos y depósitos (52), comienzan los primeros estudios sobre los parámetros que gobiernan la epitaxia (53) y

se establece que la orientación está determinada por la estructura cristalina interna del sustrato, mas que por su morfología externa (54). En este período se desarrollan nuevas técnicas de crecimiento: evaporación, electrodeposición, crecimiento químico, etc.

Con la aparición de la microscopía electrónica se da un nuevo impulso a los estudios sobre crecimientos epitaxiales. Su utilización pone en evidencia la complejidad del proceso (55) (monocapas homogéneas (56), nucleación (57) (58)) y la influencia de los contaminantes superficiales del sustrato en el proceso de nucleación, pudiendo llegar a controlar éstos la epitaxia (59) (60).

A partir de 1960 la posibilidad de alcanzar ultra alto vacío (UHV) permitió controlar más exactamente las condiciones de la epitaxia (61) (62) (63), así como el empleo de la difracción de electrones lentos (LEED) 10 eV - 500 eV como técnica de observación; la sensibilidad de esta técnica, superior a decimas de monocapa, supuso un gran avance en el estudio de los primeros estados de crecimiento. Si las medidas LEED se simultanean con medidas Auger se obtiene, además, un análisis químico de las capas estudiadas (64) (20).

Actualmente se conocen las condiciones de crecimiento de una gran variedad de sustratos y depósitos y se posee una amplia información estructural sobre los distintos estados de crecimiento. Matthews ha realizado una recopilación de los sistemas epitaxiales observados experimentalmente, y de las condiciones de crecimiento (65).

Una de las técnicas, conceptual y experimentalmente más simple, de crecimiento de películas delgadas sobre sustratos cristalinos es la evaporación; consiste en el depósito del material a partir de la fase

de vapor (65) (66) (67); cuando los materiales sólidos se calientan a temperaturas suficientemente altas aumenta su presión de vapor; el vapor incide sobre el sustrato condensándose en éste. La condensación está determinada por la interacción atómica del vapor con la superficie del sustrato. Primero, el átomo es atraído por los momentos dipolares y cuadrupolares de los átomos de la superficie del sustrato, anulándose la componente normal a la superficie de la velocidad. Este proceso origina la adsorción del átomo, que se equilibra térmicamente con la superficie en  $\approx 10^{-30}$  seg.; el átomo adsorbido puede saltar de un pozo de potencial de la superficie a otro por la activación térmica de la superficie, en definitiva por choques fonónicos, a continuación puede fijarse en posición superficial de energía mínima, interaccionar con otros átomos ya depositados, o por el contrario desorberse sufriendo una reevaporación.

La evaporación térmica puede hacerse directa o indirectamente con una gran variedad de métodos físicos; caldeo de resistencia, evaporación flash, arco, radiofrecuencia, bombardeo electrónico, etc.

Existen diversos factores que condicionan el proceso de crecimiento:

- i) Estructura cristalográfica del sustrato.
- ii) Estado físico-químico de la superficie del sustrato determinado por la pureza de los cristales, defectos superficiales, forma de realizar la exfoliación, temperatura del sustrato, etc.
- iii) Temperatura del sustrato y tratamiento térmico efectuado.  
Para crecimientos epitáxicos se define una temperatura de

epitaxia o temperatura mínima del sustrato necesaria para obtener una película orientada según un plano cristalográfico de la misma simetría.

- iv) Presión y composición de la atmósfera residual. Aunque en general las presiones residuales mayores que  $10^{-6}$  Torr imposibilitan el crecimiento epitáxico, induciendo la formación de compuestos que alteran la pureza del depósito o haciendo que sólo una pequeña parte del haz de vapor alcance el sustrato, debido a las colisiones con las moléculas de gas residual. Sin embargo, existen algunos sistemas en que presiones residuales  $> 10^{-6}$  Torr favorecen la orientación de películas sobre sustratos monocristalinos (68) (69).
- v) Velocidad de evaporación del depósito.
- vi) Espesor del material depositado.

Existe una interdependencia entre todos estos factores por lo que es muy difícil establecer unas condiciones absolutas de epitaxia.

En esta parte del trabajo nos propusimos: obtener el crecimiento de Al(111) monocristalino sobre mica (001), utilizando como técnica la evaporación térmica; la dificultad mayor proviene de la gran afinidad del Aluminio con el Oxígeno, lo cual afecta drásticamente a la pureza de los depósitos. Así como el estudio de la interacción de Silicio, evaporado sobre los sustratos de Al(111) monocristalinos.

Hasta el momento no existen muchos resultados de crecimiento de monocristales de Aluminio. Se han realizado estudios de la influencia del gas residual en evaporaciones de Aluminio sobre cuarzo monocristalino.

talino (70), evaporaciones en atmósfera de Oxígeno (71), y de Nitrógeno (72) así como estudios de morfología y pureza de capas gruesas (9.5  $\mu\text{m}$  - 37.6  $\mu\text{m}$ ) de Aluminio evaporado (73), y de las primeras etapas de crecimiento de Al/ClNa (100) (74). Sin embargo, en estos trabajos se obtienen muestras amorfas o policristalinas con direcciones preferentes.

Sobre películas evaporadas monocristalinas, se encuentra en la bibliografía crecimientos de Aluminio monocristalino (100) sobre LiF, MgO (75) y NaCl (76); (110) sobre (100) Ga As (77) y NaCl (78); (111) sobre NaCl (76) y Si (111) (79) (80) y autoepitaxia de Al (100) (110) y (111) (81) (82). El único trabajo existente sobre un monocristal de Aluminio (111) crecido epitáxicamente sobre mica se debe a Stary (83). No obstante, la caracterización de la película se hace exclusivamente con difracción de electrones por transmisión y por reflexión desconociéndose, por tanto, la composición química del depósito obtenido.

Los trabajos existentes sobre la interacción del Silicio con superficies de índices bajos de metales, muestran que a temperatura ambiente y recubrimientos inferiores a una monocapa, los átomos de Silicio se adsorben ó bien de forma ordenada dando origen a superestructuras, como es el caso de las superficies (0001) de Be (84) (110) y (111) de Al (85) ó de forma desordenada como en las tres superficies de índices bajos del Ni (86) y en la (100) del Al (85); mientras que para recubrimientos mayores se obtienen en todos los casos películas amorfas. Si los depósitos se realizan con el sustrato a temperaturas superiores a ambiente, solamente se han observado crecimientos ordenados en las caras (001) (110) y (111) del Ni (86), no obteniéndose en ningún caso un crecimiento epitáxico; ésto es debido a que la concentración de Silicio en la superficie se reduce a altas temperaturas,

por efecto de la rápida difusión de los átomos de Si en el sustrato. El único crecimiento epitáxico del Si, se ha obtenido por medio de la reacción en fase-sólida sobre capas de Pd<sub>2</sub> Si previamente epitaxiadas sobre sustratos de Si (111) (87).

Específicamente sobre la interacción Si-Al, el único trabajo existente para nuestro conocimiento, es el anteriormente mencionado (85) en el cual se observa en depositos realizados a temperatura ambiente para la cara (111) del Aluminio, una superestructura 3x3 no obteniéndose ninguna información para recubrimientos realizados a mayor temperatura. En contraposición, en el sistema Al-Si se ha trabajado mucho; actualmente dependiendo del recubrimiento de Al y de la temperatura del sustrato, se conocen 15 fases distintas de crecimiento ordenado de Al sobre Si (111), dando lugar una de ellas al crecimiento epitáxico del Al (80) (88). También se ha determinado tanto teórica (89) como experimentalmente (90), la densidad local de estados de la banda de valencia, para una monocapa de Al quimisorbido sobre la superficie (111) de Si.

Asimismo se ha observado la formación de capas enriquecidas de Al en la intercara Al-Si tratada térmicamente (91) y la nucleación y crecimiento de cristales de Si precedida de una disolución del mismo en películas de Al previamente crecidas sobre sustratos de Silicio policristalino (92) (93), estando estos efectos originados por la rápida difusión del Silicio en el Aluminio (94) (95).

### III-2.- Sistemas de Vacío Utilizados

Para la obtención de películas monocristalinas de Aluminio se han utilizado dos sistemas de vacío:

- 1.- Sistema de alto vacío que permite alcanzar presiones residuales en el rango de  $10^{-7}$  Torr. El equipo de bombeo consta de una bomba rotatoria y una difusora con trap de nitrógeno, con una velocidad de bombeo final de 1200 l/seg. El evaporador térmico está constituido por un cono de hilo de tungsteno de 0.8 mm de diámetro.
- 2.- Sistema comercial de ultra alto vacío desgasificable con el que se consigue una presión residual límite de  $5 \times 10^{-11}$  Torr. El vacío previo se obtiene con dos bombas de adsorción de zeolita y el vacío final con una bomba iónica de 250 l/seg. y un sublimador de titanato; en este sistema se habían realizado anteriormente medidas de la composición de la presión residual con un espectrómetro omega-tron CIF II (96). En la Fig. (5) se muestra la composición de la atmósfera residual a una presión  $1.7 \times 10^{-10}$  Torr. Este sistema consta de un evaporador para bombardeo electrónico con deflexión magnética de 2KW de potencia máxima. También se ha incorporado al sistema un evaporador térmico constituido por tres filamentos de hilo de tungsteno alineados paralelamente.

Ambos sistemas disponen de un manómetro de termopar para medir el vacío previo, un manómetro Bayard Alpert para el alto vacío y un equipo de medida de espesores y velocidades de cuarzo oscilante.

Los sustratos pueden calentarse independientemente, durante la evaporación, mediante un conjunto de cuatro pequeños hornos con temperatura controlada y pantallas de cierre.

El calentamiento del sustrato se realiza de forma distinta en ambos sistemas: a) en el sistema de alto vacío mediante la radiación producida por una lámpara de cuarzo de 500 W de potencia; b) en el sis

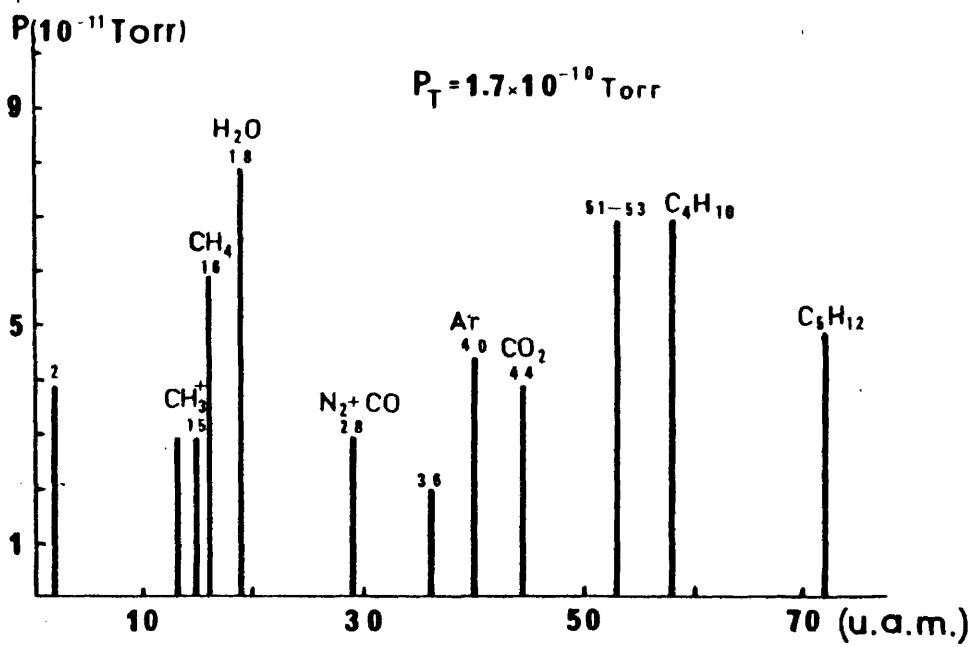


Fig. (5). Composición de la atmósfera residual del sistema de ultra alto vacío, para una presión residual  $P = 1.7 \times 10^{-10}$  Torr.

tema de ultra alto vacío mediante una resistencia de tungsteno en contacto directo con la pieza de cobre. Ambos métodos permiten alcanzar temperaturas del sustrato superiores a los 500°C.

### III-3.- Evaporación y Análisis de las Películas de Aluminio

En todas las experiencias se evaporó Aluminio (99.99% de pureza) sobre un sustrato de mica exfoliada en el plano (001). La exfoliación se realizó a presión atmosférica e inmediatamente antes de iniciar el ciclo de vacío.

Para el análisis de las películas evaporadas se ha utilizado un microscopio electrónico de transmisión con un poder de resolución de 3.5 Å puesto a punto, trabajando con imágenes directas y de difracción de áreas seleccionadas en la muestra (DAS) ( $\approx 10 \mu\text{m}$  de diámetro) y difracción de toda la muestra.

La mica es un buen material como sustrato, debido a su inactividad química y estabilidad cristalográfica a temperaturas inferiores a 700°C. La preparación de las muestras de Aluminio para su observación al microscopio electrónico de transmisión requiere la separación del depósito del sustrato de mica. Esto se logra mediante un método sencillo que consiste en la exfoliación sucesiva de las láminas de mica por medio de dos cintas adherentes aplicadas a las superficies, los restos de sustancia adhesiva se eliminan disolviéndolos en tricloro etileno. Láminas de mica de pequeño espesor quedan adheridas al depósito; esto dificulta la observación al microscopio, no obstante las láminas siguen siendo transparentes al haz de electrones y al ser el parámetro de los planos (001) de la mica suficientemente diferente del parámetro del Aluminio, es fácil saber qué manchas del diagrama de difracción correspon-

den a la mica y cuales al Aluminio, sin embargo, los diaqramas del Alu minio en las muestras monocristalinas están fuertemente atenuados y presentan efectos direccionales de intensidad debido probablemente a las curvaturas inducidas por efecto de la tensión intrínseca puesta de manifiesto al afinar el sustrato. Las muestras que presentaban una orien tación buena se montaron en el equipo Auger/(LEED) para su análisis, éste confirmó las observaciones hechas en el microscopio electrónico.

### III-3.1.- Evaporaciones en el sistema de alto vacio

Primeramente se realizaron experiencias en el sistema de alto vacio. La presión residual está comprendida entre 1 y  $3 \times 10^{-7}$  Torr, au mentando un orden de magnitud durante la evaporación.

La temperatura del sustrato y la velocidad de evaporación fue ron los parámetros variables, los valores de la temperatura estaban comprendidos entre 200 y 500°C y la velocidad, medida con el cuarzo os cilante colocado a la misma distancia de la fuente y con el mismo ángu lo de inclinación que los sustratos de mica, tomó los valores de 3, 30 y 300 Å/seg. Los espesores de las muestras oscilan entre 2000 y 2500 Å, con el fin de que las películas sean transparentes al haz de electrones transmitidos.

Con los valores de T y v anteriormente expuestos se realizaron dos tipos de series distintas; en una de ellas, serie R, sin romper el vacio, se someten las películas evaporadas a un recocido de 450°C duran te 6 horas.

La temperatura de las muestras en ambas series (R, NR) se bajan lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Finalmente se rompe el vacio, exponiendo las muestras a presión atmosférica.

Los diagramas de difracción en las láminas obtenidas en este sistema corresponden a cuatro tipos de muestras ninguna absolutamente monocristalina:

- 1). Policristal: La difracción sin AS presenta diagrama de anillos
- 2). Orientación preferente (111). La difracción sin AS presenta segmentos anulares en los anillos correspondientes a esta orientación {220}, {422}, etc.
- 3). Muestras de zonas monocristalinas. La difracción sin AS presenta segmentos anulares pero la DAS muestra zonas cristalinas.
- 4). Muestras casi monocristalinas. La difracción sin AS presenta puntos correspondientes a algunos monocristales con orientación (111).

En las tablas I y II se presenta un resumen del grado de ordenación de las muestras evaporadas en función de la temperatura del sustrato y de la velocidad de evaporación.

De todas las muestras estudiadas podemos concluir que las temperaturas y velocidades altas favorecen el crecimiento orientado. Sin embargo, en el rango de presiones utilizado  $10^{-6}$  Torr durante la evaporación, para  $T \leq 500^{\circ}\text{C}$  y  $v \leq 300 \text{ \AA}/\text{seg.}$  no es posible el crecimiento epitáxico del Aluminio.

### III-3.2.- Evaporaciones en el sistema de ultra alto vacío (UHV)

Los resultados obtenidos de las experiencias en el sistema de alto vacío, muestran que las temperaturas altas favorecen el crecimiento ordenado del Aluminio, por lo que en este sistema solo se hicieron experiencias a 450 y 500°C.

Primeramente se utilizó como técnica de evaporación el bombar

TABLA I - (Serie NR)

| T(°C)<br>V(A/seg.) | T ≤ 400     | 400   | 450   | 500                        |
|--------------------|-------------|---|---|----------------------------|
| 3                  | Policristal | Policristal                                       | Policristal                                       | Policristal                |
| 30                 | Policristal | Policristal<br>con direcc.<br>preferente<br>(111) | Policristal<br>con direcc.<br>preferente<br>(111) | zonas mono-<br>cristalinas |
| 300                | Policristal | Policristal<br>direcc. pre<br>ferente (111)       | zonas mono-<br>cristalinas                        | zonas mono-<br>cristalinas |

TABLA II - (Serie R)

| T(°C)<br>V(A/seg.) | T ≤ 400     | 400   | 450   | 500                        |
|--------------------|-------------|---|---|----------------------------|
| 3                  | Policristal | Policristal                                       | Policristal                                       | Policristal                |
| 30                 | Policristal | Policristal<br>con direcc.<br>preferente<br>(111) | Policristal<br>con direcc.<br>preferente<br>(111) | zonas mono-<br>cristalinas |
| 300                | Policristal | zonas mono-<br>cristalinas                        | cuasi-mono-<br>cristal                            | cuasi-mono-<br>cristal     |

deo electrónico, con esta técnica la velocidad máxima alcanzada es de 45 Å/seg. a esta velocidad sólo se obtuvieron muestras con una orientación preferente (111).

Con el evaporador térmico y partiendo de presiones residuales comprendidas entre 5 y  $7 \cdot 10^{-11}$  Torr se realizaron evaporaciones a 450 y 500°C con v como parámetro variable.

A una temperatura de 500°C y con una velocidad de 100 Å/seg. se obtuvo una muestra perfectamente orientada en la dirección (111). Las condiciones son reproducibles y las evaporaciones realizadas a 100 Å/seg., 500°C y partiendo de una presión residual en el rango de  $10^{-11}$  Torr dan como resultado películas de Al(111) monocristalinas.

Una vez determinadas las condiciones de epitaxia, se realizaron evaporaciones con los valores de T, P y v óptimos. En cada proceso de evaporación se obtienen simultáneamente una lámina de 2500 Å para la observación al microscopio electrónico y dos de 5000 Å, para su utilización en las medidas de espectroscopía Auger y LEED.

La Fig. (6) muestra la imagen y el diagrama de difracción de electrones de una de las muestras monocristalinas. En el diagrama de difracción aparecen manchas con dos espaciados diferentes, las de espaciado mas pequeño corresponde a restos de mica existentes en la película de Aluminio.

#### III-4.- Caracterización de la Superficie de las Películas de Al(111)

##### Monocristalinas

##### III-4.1.- Autoepitaxia del Aluminio (111)

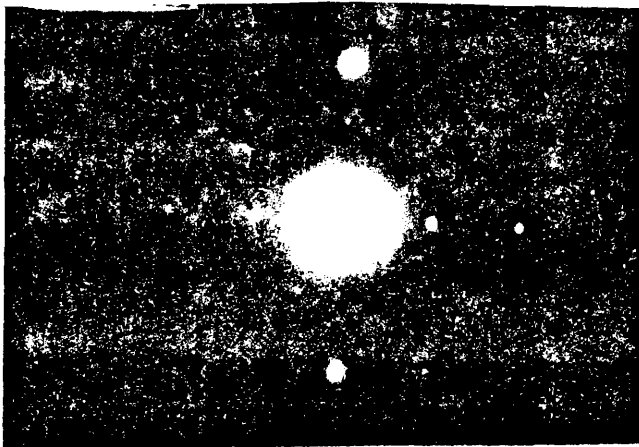
Como se ha comentado anteriormente el análisis superficial de



( a )



( b )



( c )

Fig. (6). Micrograffas y diagrama de difracción de la lámina de Al  
crecida sobre mica. (a) 10.260 aumentos, (b) 39.900 aumentos.

las muestras de Al(111) monocristalinas se realiza mediante espectroscopía Auger y difracción de electrones lentos (LEED).

Una vez alcanzada en el sistema experimental una presión residual en el rango de  $10^{-10}$  Torr, el espectro Auger de la superficie de Aluminio muestra los picos característicos del óxido de Aluminio y un pico de carbono, no observándose el diagrama LEED.

Con objeto de eliminar la capa amorfa de óxido se procedió a la limpieza de la muestra de acuerdo con el método convencional explicado en el capítulo II. Al final del proceso, la muestra presenta diagrama LEED y en el espectro Auger aparecen las transiciones  $L_{1,2,3}^V$  y  $L_{2,3}^{VV}$  del Aluminio y un pequeño pico correspondiente a la transición  $K_{L_{2,3}^{L_{2,3}}}$  del Oxígeno. Tanto el diagrama LEED, como el espectro Auger son característicos de las superficies de Aluminio.

La repetición sucesiva de ciclos de bombardeo y calentamiento disminuyen el pico de Oxígeno pero es imposible eliminarlo completamente, de acuerdo con la observación de otros autores (81) (82) (97) en monocristales de Al masivo de alta pureza. Para eliminar completamente la contaminación de Oxígeno se realizó un crecimiento de Aluminio "in situ" depositándolo en la superficie ya tratada. Para ello se construyó un evaporador de doble filamento de tungsteno con cuarzo incorporado, introduciéndolo en la cámara de análisis.

Las condiciones de la evaporación fueron: temperatura del sustrato  $500^{\circ}\text{C}$ , velocidad de depósito  $5 \text{ \AA}/\text{seg.}$  y presión residual del sistema en el rango de  $10^{-10}$  Torr. Durante la evaporación el aumento de presión no llega nunca a suponer un orden de magnitud, siempre que los filamentos de W hayan sido previamente desgasificados en vacío.

La superficie obtenida presenta el diagrama Auger que aparece en la Fig. (7) no apareciendo el pico de Oxígeno ni de ningún otro contaminante.

La Fig. (8) muestra el diagrama de difracción de electrones lentos (LEED) representativo de la superficie limpia de Al(111) con simple posicionado, para la zona de medida del haz de electrones.

#### III-4.2.- Espectro de pérdidas del pico elástico

En la Fig. (9) se presentan en forma derivada el espectro de pérdidas del pico elástico del monocristal de Al(111) para una energía de los electrones incidentes de 68 eV. De acuerdo con resultados previamente publicados (79) (98) (99) (100) se observan tres picos a 5.5, 10.5 y 15 eV y otros correspondientes a pérdidas múltiples.

Los picos de 10.5 y 15 eV corresponden a excitaciones de plasmones superficiales y de volumen respectivamente, coincidiendo la pérdida de energía con los valores obtenidos por cálculos teóricos (101) (102) y no observándose ninguna diferencia entre películas obtenidas por evaporación (79) y monocristales masivos Al(111) (98) (99) (100).

La asignación del pico de 5.5 eV no es definitiva; o bien puede asociarse a una transición interbanda (99), aunque una transición con dicha energía no se ha predicho (103) ni observado en medidas ópticas (104) a un proceso de decay de los plasmones de superficie a través de una excitación de los electrones de la banda de conducción al continuo de vacío, los electrones serían excitados desde las proximidades del nivel de Fermi del sólido (99). No existen resultados que permitan una elección entre las dos posibilidades, sin embargo, como se verá en posteriores capítulos, las variaciones de los espectros de pérdidas pa

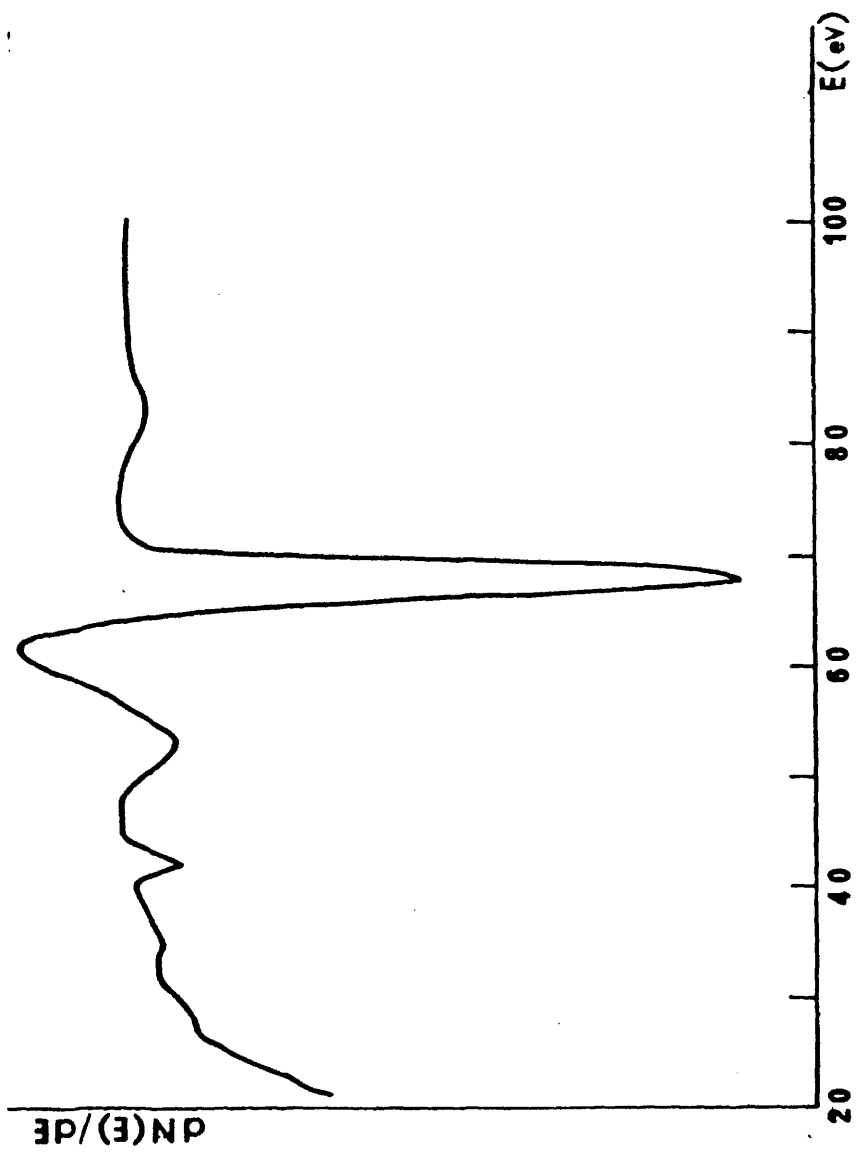


Fig. (7). Espectro Auger derivado de Al(111), correspondiente a las transiciones  $L_{1,2,3}^V$  y  $L_{2,3}^{WV}$ ; energfa de los electrones incidentes 2.8 KeV.



Fig. (8). Diagrama de difracción de electrones lentos, del monocristal de Al(111) ( $E = 85$  eV).

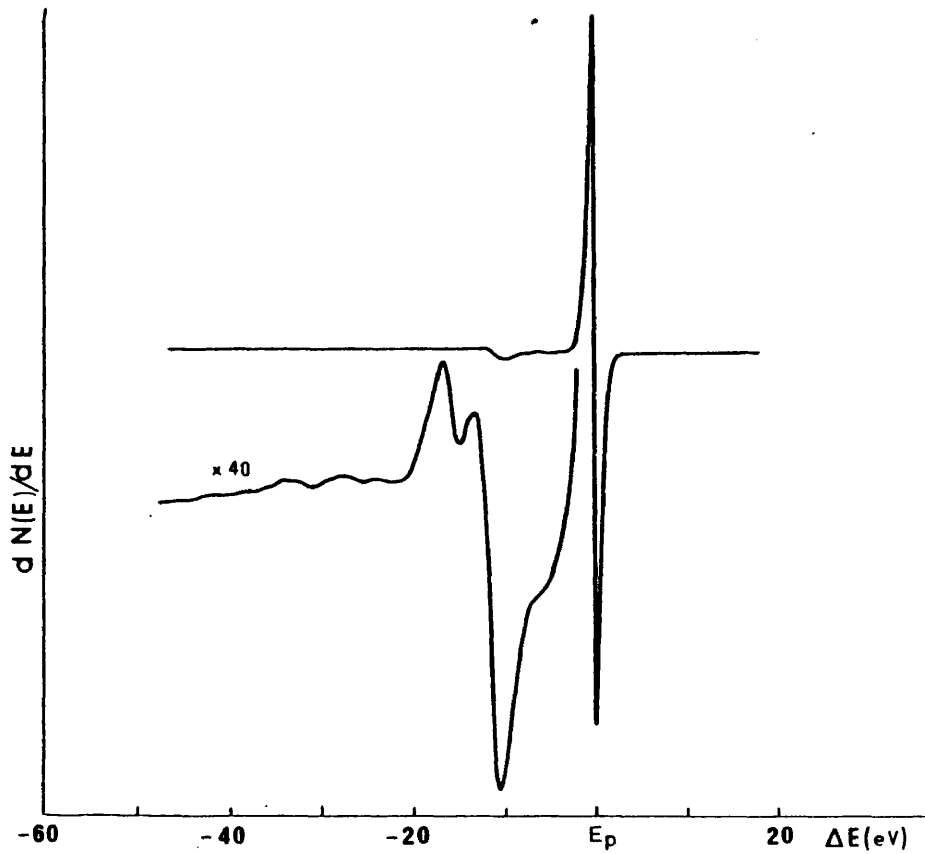


Fig. (9). Espectro de pérdidas del pico elástico de 68 eV para el monocristal de Al(111).

ra adsorción de Oxígeno sobre Aluminio y para aleaciones Al-Si hacen pensar en una transición interbanda como el mecanismo mas pausable.

#### III-4.3.- Espectro Auger. Densidad de transición de la banda de valencia.

El origen de las transiciones que forman los espectros Auger de la muestra de Al(111), Fig. (7), ha sido anteriormente explicado (98) (99) (105); el pico mas intenso de 68 eV proviene de la transición en la que interviene dos veces la banda de valencia  $L_{2,3}VV$ .

A partir del espectro Auger de la Fig. (7) y utilizando el método propuesto en el capítulo II, se ha obtenido la densidad de transición del Aluminio.

La Fig. (10) muestra el espectro Auger del Aluminio una vez restado el fondo de electrones secundarios, integrado y deconvolucionado con el pico elástico; en la parte superior de la Fig. se ha representado el pico elástico una vez integrado. El pico principal del espectro corresponde a la transición  $L_{2,3}VV$  mientras que el de menor energía puede asignarse a la transición  $L_1L_{2,3}V$  y también a efectos de plasmones que no han sido completamente eliminados al deconvolucionar el pico elástico. Las intensidades negativas que aparecen entre 20-30 eV son debidas a que el fondo de electrones secundarios se fuerza a alcanzar cero en el rango de bajas energías de espectro (40). No obstante, estas intensidades negativas que carecen de sentido físico no alteran los resultados finales, ni en la posición de los picos de la densidad de transición ni en sus intensidades relativas (37). El pico de menor energía se elimina ajustando la curva cúbica que aparece en la Fig. (10). Con la extrapolación obtenida se realiza la autodeconvolución de

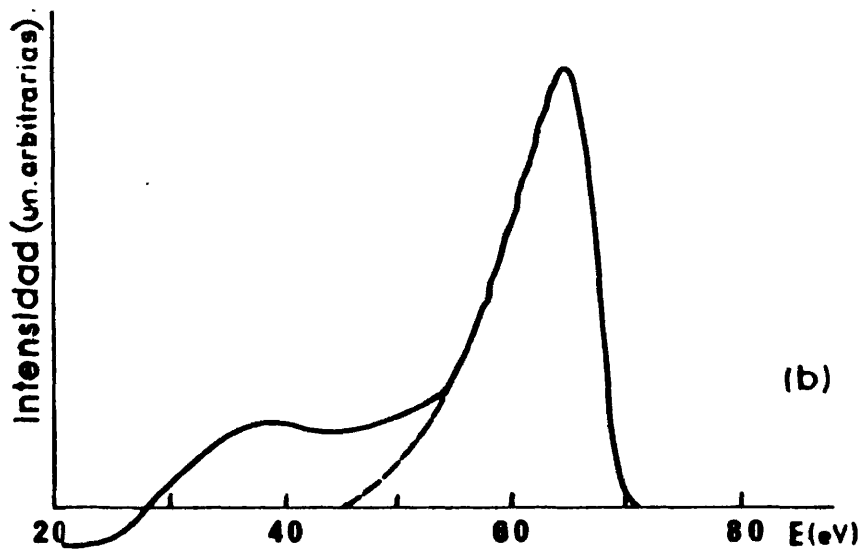
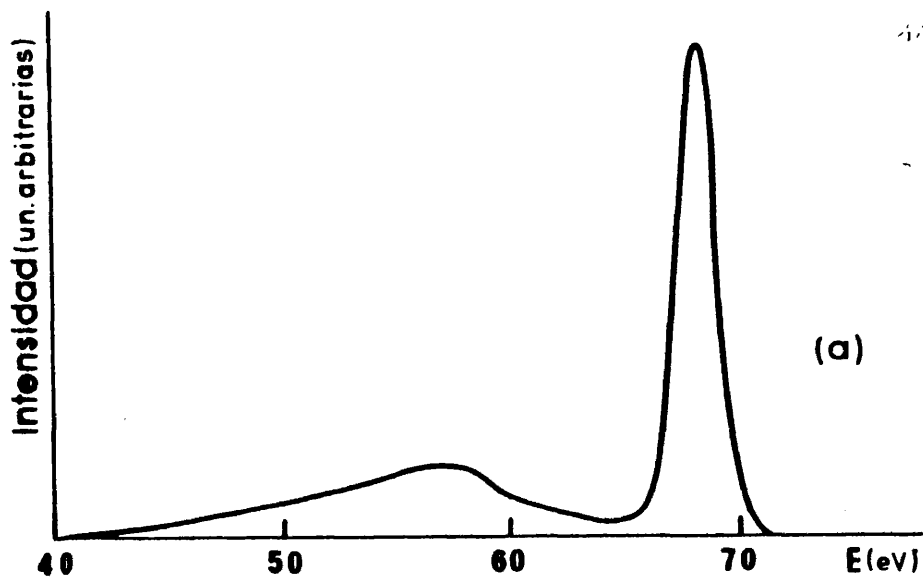


Fig. (10). Espectro de electrones reflejados elásticamente por el mono cristal de Al(111) una vez integrado (curva a); energía de los electrones incidentes 68 eV. Espectro Auger de Al(111) integrado y deconvolucionado con el pico elástico de 68 eV (curva b). El pico principal corresponde a la transición  $L_{2,3}VV$  y el pico de menor energías incluye la transición  $L_1L_{2,3}V$  y pérdidas de plasmones.

la transición  $L_{2,3}^{VV}$ . El nivel  $L_{2,3}$  en este caso no se ha fijado, haciendo corresponder el primer punto de la curva autodeconvolucionada con el nivel de Fermi. En la Fig. (11) se presentan: a) la curva autoconvolucionada obtenida en este trabajo; b) densidad de estados teórica (106); c) espectro de emisión del nivel  $L_{2,3}$  (XES) (107); d) espectro de emisión del nivel  $K\beta$  (XES) (107); e) espectro de fotoemisión XPS (10). En la tabla III se comparan las posiciones de los picos de los espectros de la Fig. (11). El análisis de estos datos muestra un buen acuerdo con los resultados teóricos, y de emisión, (XES). En nuestro caso los estados cerca del nivel de Fermi de la densidad de transición tienen un peso mayor que los del fondo de la banda. En trabajos previos se ha explicado este hecho por una fuerte dependencia de la transición Auger de los elementos de matriz (dependencia del momento angular) (109) ó dependencia de los estados superficiales y los efectos de muchos cuerpos (110).

#### III-4.4.- Determinación de la estructura superficial del Aluminio (111) epitaxiado

Las curvas experimentales (I-V) se midieron con el método propuesto en el capítulo II. En la Fig. (12) se representa la corriente de emisión de cañon de electrones en función de la energía de los electrones; como se desprende de la figura, la intensidad se estabiliza a partir de 90 eV teniendo una pendiente muy acusada para energías menores.

Primeramente se determinó la posición de la muestra para incidencia normal, el diagrama de difracción observado se esquematiza en la Fig. (13a) donde se definen los haces de difracción. Como la mues-

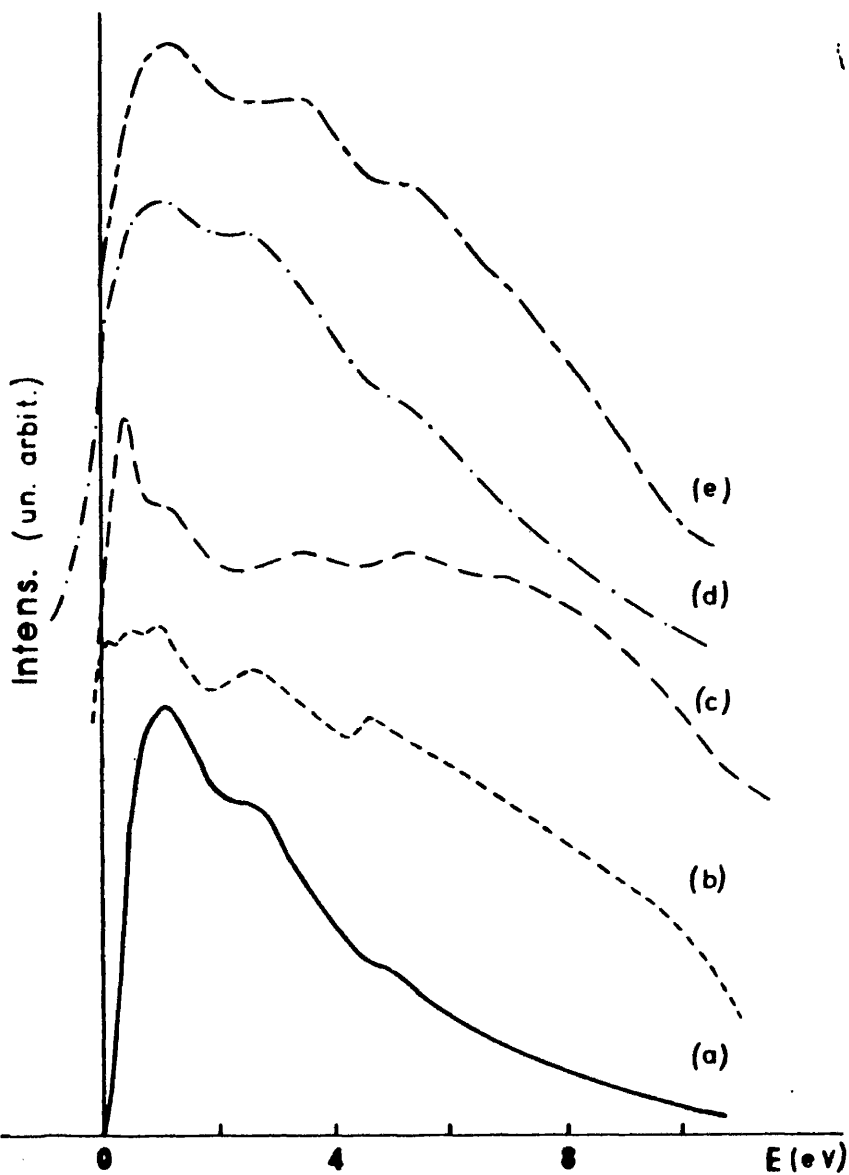


Fig. (11). (a) Densidad de transición obtenida por autodeconvolución del espectro Auger  $L_{2,3}VV$  Al(111). (b) Densidad de estados teórica de la banda de valencia de Al (106). (c) Espectro de emisión del nivel  $L_{2,3}$  de Al (XES) (107). (d) Espectro de emisión del nivel  $K\beta$  del Al (XES) (107). (e) Espectro de fotoemisión XPS (108).

TABLA III

Comparación de las posiciones de los picos de la densidad de estados de la banda de valencia de Aluminio, obtenida por distintas técnicas.

| AES<br>presente trabajo | TEORIA<br>(106) | XES(L <sub>2,3</sub> )<br>(107) | XES K $\beta$<br>(107) | XPS<br>(108) |
|-------------------------|-----------------|---------------------------------|------------------------|--------------|
| --                      | $\approx E_F$   | --                              | --                     | --           |
| --                      | 0.5             | 0.4                             | --                     | --           |
| 1.25                    | 1               | 1.25                            | 1                      | 1.2          |
| 3                       | 2.9             | 3.5                             | 2.5                    | 3.2          |
| 4.5                     | 4.7             | 5.2                             | 5.2                    | 5.4          |

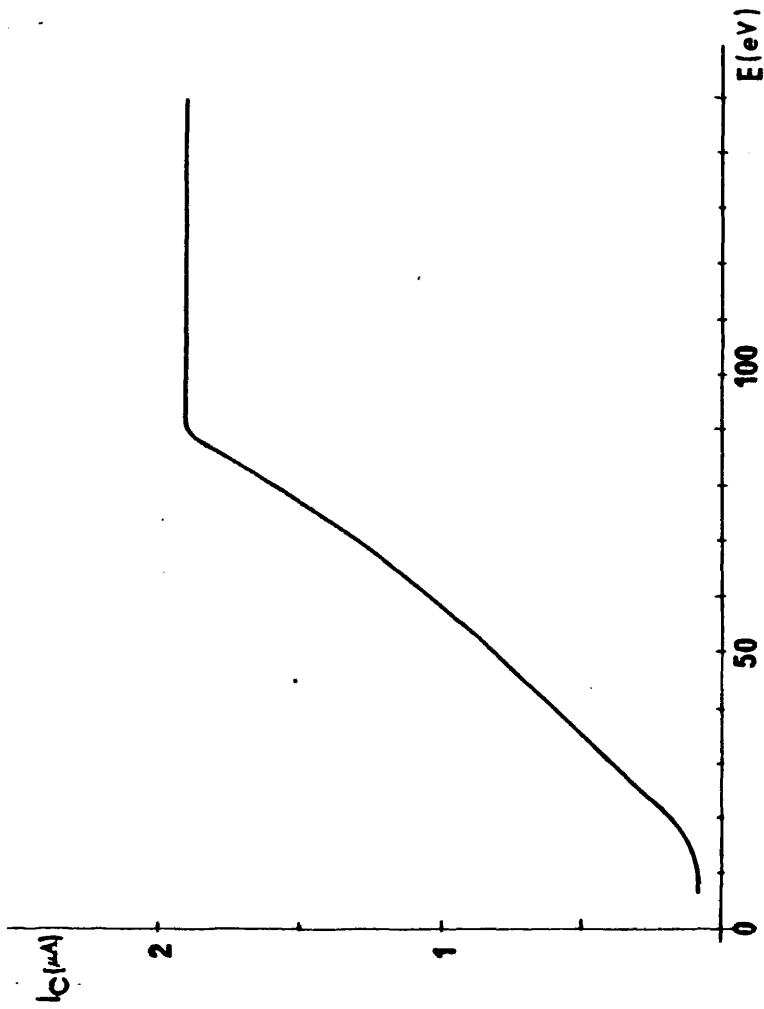


Fig. (12). Corriente de emisión del cañón de electrones (LEED) en función de la energía de los electrones incidentes.

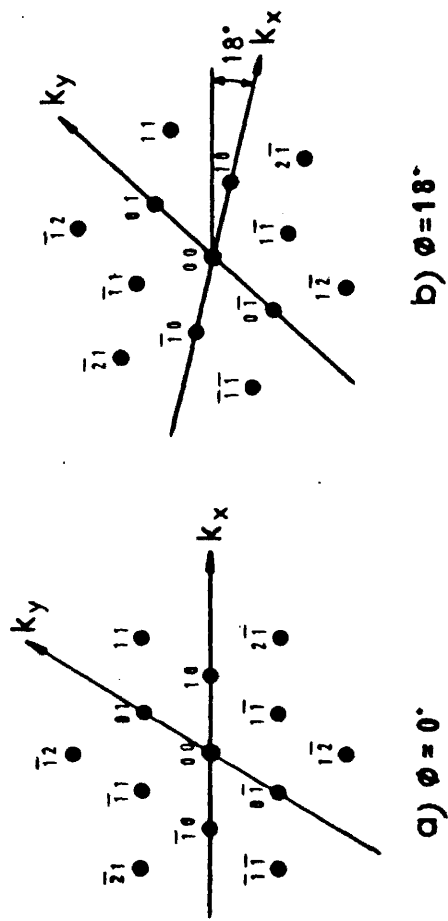


Fig. (13). Esquema del diagrama de difracción de electrones lentos de la superficie Al(111) (a) incidencia normal  $\theta = 0$   $\phi = 0$ ; (b)  $\theta = 18^\circ$   $\phi = 0$   $\phi = 18^\circ$ .

tra va montada en un horno que posee un goniómetro, el ángulo  $\theta$  se mide con referencia a la orientación normal definida como  $\theta = 0$ . El ángulo  $\phi$  se determinó a partir de los diagramas de difracción,  $\phi$  está medido como el ángulo entre la proyección del vector de onda incidente en el plano de la superficie y el eje  $K_x$ . En la figura (13b) se esquematiza el diagrama de difracción para  $\theta = 5^\circ$ ,  $\phi = 18^\circ$ .

Se midió el haz (00) a  $\theta = 5^\circ$   $\phi = 18^\circ$  ya que a incidencia normal no es visible; y los haces no especulares (01) y (10) a incidencia normal, para energías superiores a 50 eV, por debajo de esta energía no aparecen en la pantalla.

En las Figs. (14 y 15) se muestran los datos de intensidad colectadas para los haces (00) y (01) y (10) respectivamente, todas las curvas experimentales se han normalizado con la corriente de electrones incidentes, las curvas experimentales están de acuerdo con resultados previos de superficies de Al(111) (111).

El cálculo de las curvas (I-V), se realizó mediante la teoría dinámica de dispersión múltiple desarrollada por Pendry (14) (capítulo II). Se han utilizado las funciones de onda del átomo de Aluminio deducidas por Herman Skillman (42), el potencial de Hartree con la aproximación propuesta por Kohn y Sham para el potencial de canje (47) (48), la temperatura de Debye del Aluminio de 428 K (112), y se ha considerado un radio de  $1.43 \text{ \AA}$  para las esferas donde el potencial tiene simetría esférica. El potencial interno constante entre las esferas se determina a partir de la comparación de las curvas (I-V) calculadas con las obtenidas experimentalmente (obtuvimos un valor de 8.5 eV).

En las Figs. (14 y 15) se han incluido las curvas calculadas pa

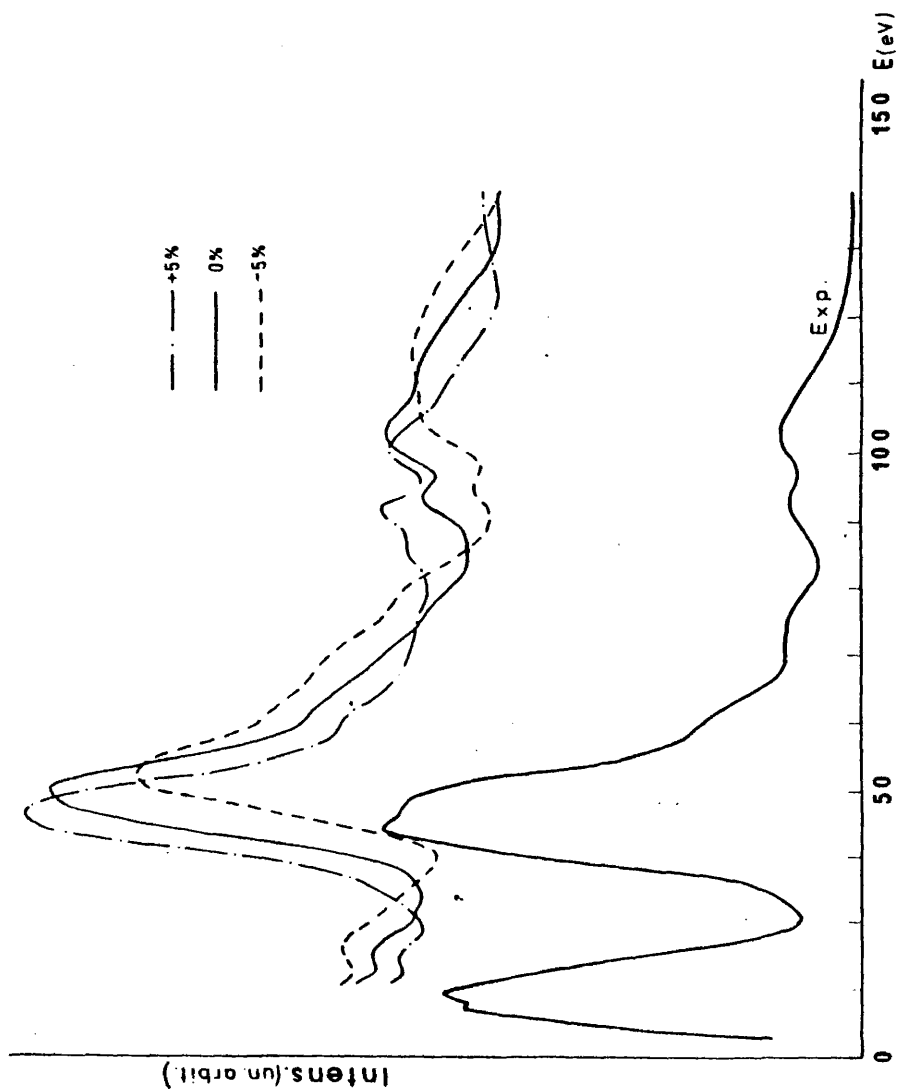


Fig. (14). Curvas I-V teóricas y experimental para el (00) de la superficie de Al(111); los ángulos del haz de electrones incidente con la superficie son:  $\theta = 0$   $\phi = 18$ .

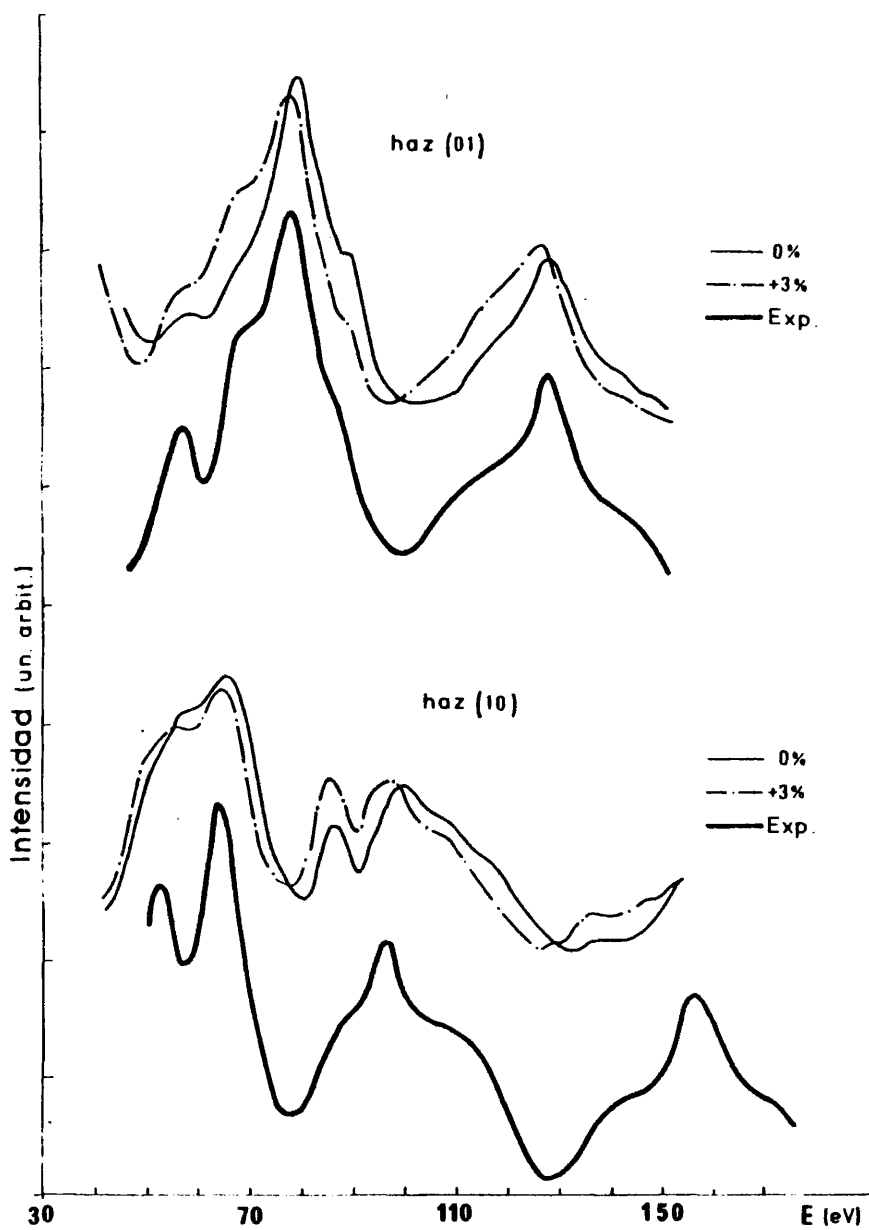


Fig. (15). Curvas I-V teóricas y experimental para los haces (01) y (10), a incidencia normal, de la superficie de Al(111).

ra los haces (00)(01) y (10) respectivamente, se han hecho tres cálculos distintos: a) la distancia entre los planos (111) de la superficie es igual a la distancia en el interior; b) una dilatación del 5% para el haz (00) y 3% para los haces (01) y (10) y c) una contracción del 5% para el haz (00) y del 3% para el (01) y (10). Los resultados obtenidos coinciden con otros previamente publicados utilizando un método de cálculo distinto (113) (114).

El acuerdo entre los resultados calculados y experimentales es bueno, pudiendo asegurarse que las superficies de Al(111) preparadas por evaporación, no difieren de las obtenidas de monocristales masivos de Aluminio (111), presentando una dilatación de la última capa de un 3% de la distancia entre planos {111} .

#### III-5.- Crecimiento de Si sobre Al(111)

Los depositos de Silicio se han realizado sobre la superficie de Al(111) atómicamente limpia y ordenada, utilizandose el mismo evaporador que para la evaporación "in situ" del Aluminio, aunque en este caso uno de los filamentos se carga con Al y el otro con trozos de monocristal de Si de 99.99% de pureza; una pantalla protectora impide la incidencia del haz de vapor de uno de los filamentos sobre el otro.

A las temperaturas necesarias para conseguir la evaporación del Si, su punto de fusión es de 1410°C, éste se alea con el W; con el fin de detectar posibles contaminaciones de la muestra, debidas a átomos de W evaporados con el Si, se realizaron espectros Auger con alta sensibilidad, barriendo toda la muestra en torno a 170 eV, energía característica de la transición  $L_{2,3}VV$  del Wolframio, no apareciendo en ninguna de las experiencias realizadas indicio de impurezas de Wolfra-

mio sobre la superficie.

Debido a la disposición geométrica de la cámara de vacío, no pueden observarse durante el proceso de evaporación los espectros Auger y diagramas LEED, por lo que se realizaron las medidas inmediatamente después de la evaporación.

La presión inicial en todas las evaporaciones de Silicio, se encontraba en el rango de  $10^{-10}$  Torr, no superándose nunca un orden de magnitud en el incremento de la presión durante la evaporación.

El procedimiento utilizado es el siguiente: se encendían los filamentos y una vez estabilizada la presión residual de la cámara de análisis, y la velocidad de evaporación; por medio de un motor conectado externamente al goniómetro de la muestra, se sometía la superficie de Al(111) a una exposición al haz de vapor durante períodos de tiempo controlados. Aunque el tiempo de exposición de toda la superficie de la muestra es el mismo, debido a que es muy difícil de estabilizar completamente la velocidad de evaporación, el recubrimiento de Silicio no es completamente homogéneo a lo largo de la misma; la comparación de las alturas de las transiciones  $L_{2,3}^{VV}$  del Al y del Si en los espectros Auger, muestran, no obstante, que las diferencias de recubrimiento son en todos los casos inferiores al 15%. Se realizaron dos tipos de depósitos, uno con el sustrato de Al(111) a temperatura ambiente y el otro a 200°C.

### III-5.1.- Depósitos a temperatura ambiente

En las experiencias realizadas a temperatura ambiente, se estabilizó la velocidad de evaporación del Si a 1 Å/seg., sometiéndose la muestra a tiempos de exposición al haz de vapor inferiores a 1 seg.

Para recubrimientos de Silicio equivalentes a 0.1 - 0.2 monocapas (1 monocapa  $\approx 2.5 \text{ \AA}$ ) el espectro Auger presenta dos picos uno a 68 eV correspondiente a la transición  $L_{2,3}VV$  del Aluminio y otro a 91 eV que corresponde a la transición  $L_{2,3}VV$  del Silicio; el diagrama LEED muestra unas manchas muy difusas de orden fraccionario  $1/3$ , ésta superestructura se denomina  $3 \times 3 \text{ Si/Al (111)}$  siguiendo la nomenclatura de Wood (115). Si la energía de los electrones difractados es superior a 100 eV, las manchas fraccionarias dejan de observarse, lo cual indica que están producidas por electrones difractados en la capa superior de la superficie. Posteriores evaporaciones, con un aumento en el espesor del Si adsorbido en la superficie, originan en el espectro Auger un incremento de la intensidad del pico de 91 eV de Si y una disminución del pico de 68 eV del Al, así como un aumento en los diagramas LEED de la intensidad de las manchas fraccionarias, aunque en ningún momento llegan a tener la intensidad de las manchas de orden entero originadas por los electrones difractados por la red del Aluminio.

Las Figs. (16) y (17) muestran el espectro Auger y el diagrama LEED correspondientes a un recubrimiento de 0.3 - 0.4 monocapas de Silicio adsorbido, respectivamente. Para recubrimientos superiores a 0.3 monocapas, se observa en los diagramas LEED un incremento progresivo del fondo, hasta que finalmente desaparece el diagrama, cuando el espectro Auger está dominado por el pico del Silicio, este hecho corresponde aproximadamente a una cantidad de Silicio de 6 ó 7 monocapas.

La eliminación del recubrimiento de Silicio se logra simplemente por calentamiento de la muestra, ya que al aumentar la temperatura los átomos de Silicio se difunden hacia el interior del material. Si la temperatura es inferior a  $150^\circ\text{C}$  la difusión es lenta; conforme aumenta la temperatura, la velocidad de difusión aumenta, y aproxima

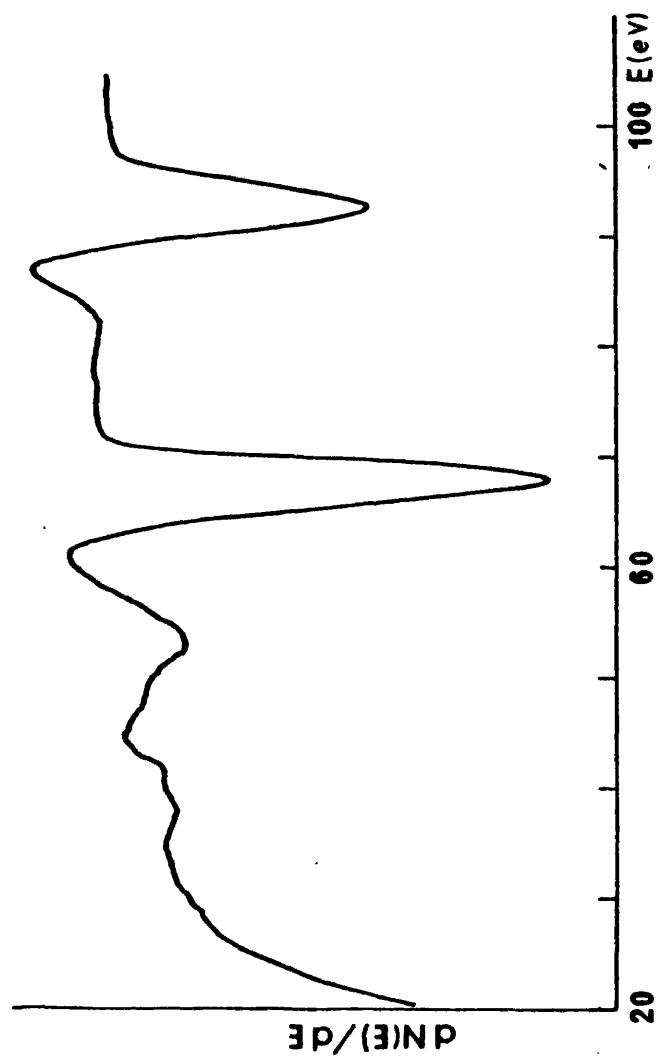


Fig. (16). Espectro Auger, en la región de bajas energías, del crecimiento Si/Al (111) 3x3. El pico de 68 eV corresponde a la transición  $L_{2,3}VV$  del Al y el de 91 eV a la transición  $L_{2,3}VV$  del Si.

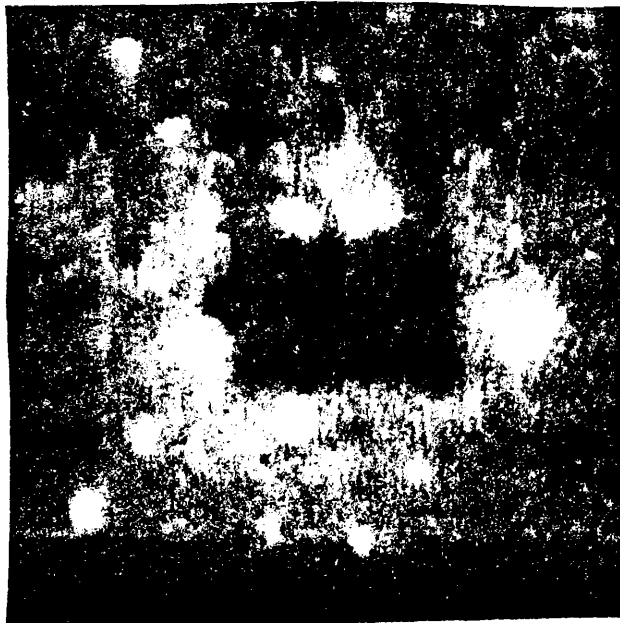


Fig. (17). Diagrama de difracción de electrones lentos observado, para  $1/3$  monocapa de Si crecido sobre Al(111). La estructura se denomina Si/Al(111)  $3 \times 3$ ; las manchas de difracción próximas al borde de la fig. corresponden al sustrato, y el resto a la superestructura ( $E = 75$  eV).

mente para  $T = 250^{\circ}\text{C}$  son suficientes 2 ó 3 minutos para eliminar completamente el Silicio y obtener una superficie de Al(111) atómicamente limpia.

### III-5.2.- Depósitos a $200^{\circ}\text{C}$

También se han realizado experiencias con el sustrato de Al (111) a una temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$ , procediéndose de la siguiente manera: se eleva la temperatura del sustrato a  $200^{\circ}\text{C}$  y una vez estabilizada se evapora Silicio a una velocidad de  $1 \text{ ó } 2 \text{ \AA}/\text{seg.}$ , a continuación e inmediatamente después de realizar el depósito se desconecta el calentamiento del sustrato, el descenso inicial de la temperatura es muy rápido, en un minuto cae a  $130^{\circ}\text{C}$ , y mas lento a partir de dicha temperatura, a  $T \leq 130^{\circ}\text{C}$  la velocidad de difusión del Si en la matriz del Aluminio no es excesivamente alta, una vez alcanzados los  $130^{\circ}\text{C}$  se realiza el análisis de la superficie.

El diagrama LEED es el mismo al previamente observado en superficies de Al(111), no presentando ninguna mancha fraccionaria ni para recubrimientos inferiores ni superiores a 1 monocapa; sin embargo el espectro Auger muestra las transiciones  $L_{2,3}^{\text{VV}}$  a 68 y 91 eV del Aluminio y Silicio respectivamente. Posteriores evaporaciones sobre el depósito a la misma temperatura, dan siempre como resultado el mismo diagrama LEED, aunque en el espectro Auger la intensidad del pico de 91 eV del Silicio aumenta, hasta estabilizarse para una proporción aproximada del 50% Al -50% Si.

En la Fig. (18) se presenta el espectro Auger y en la Fig. (19) el diagrama LEED, obtenidos para dicha proporción (50% Si -50% Al). Si se evapora nuevamente Si sobre la superficie, hasta cantidades equivalentes de Silicio del orden de decenas de monocapas (40-50 monocapas),

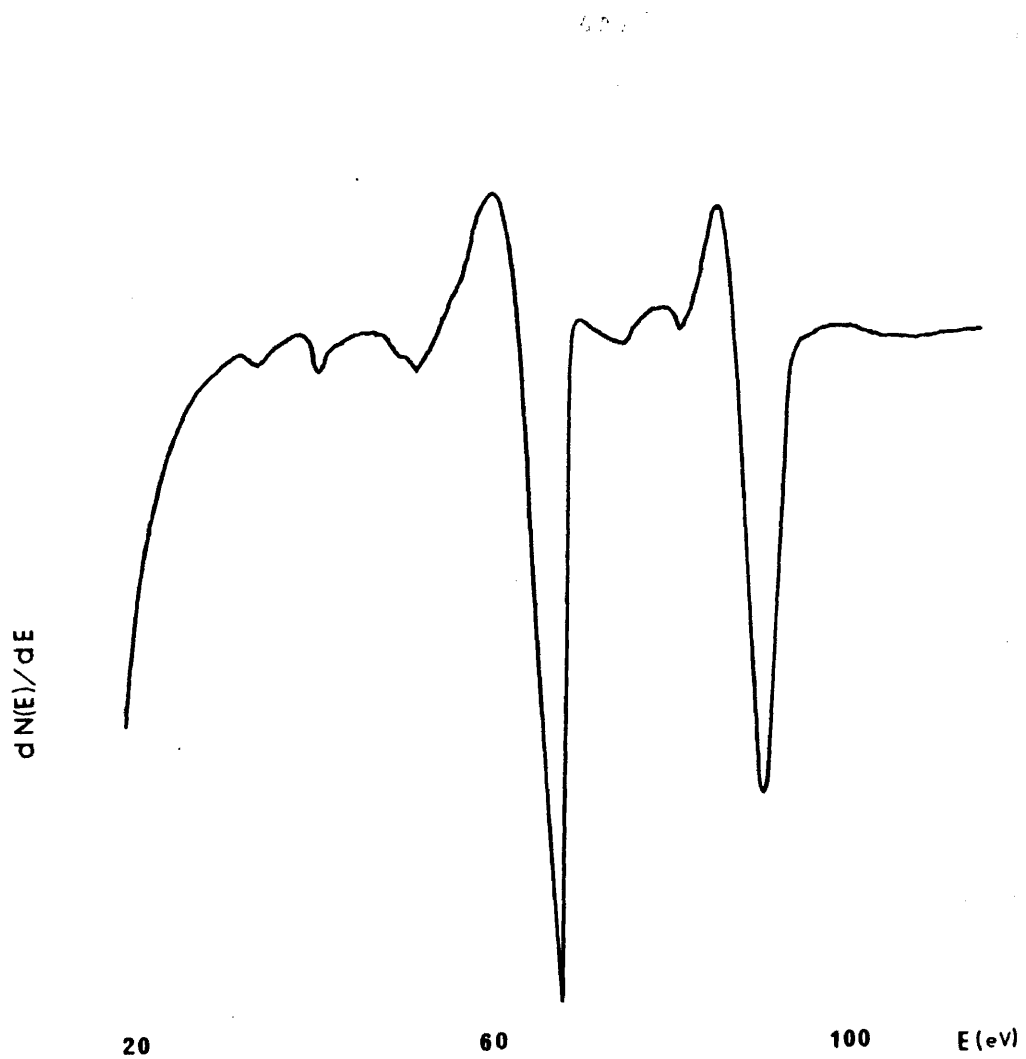


Fig. (18). Espectro Auger en la región de bajas energías, de la aleación Al-Si. El pico de 68 eV corresponde a la transición  $L_{2,3}VV$  del Al y el de 91 eV a la transición  $L_{2,3}VV$  del Si.

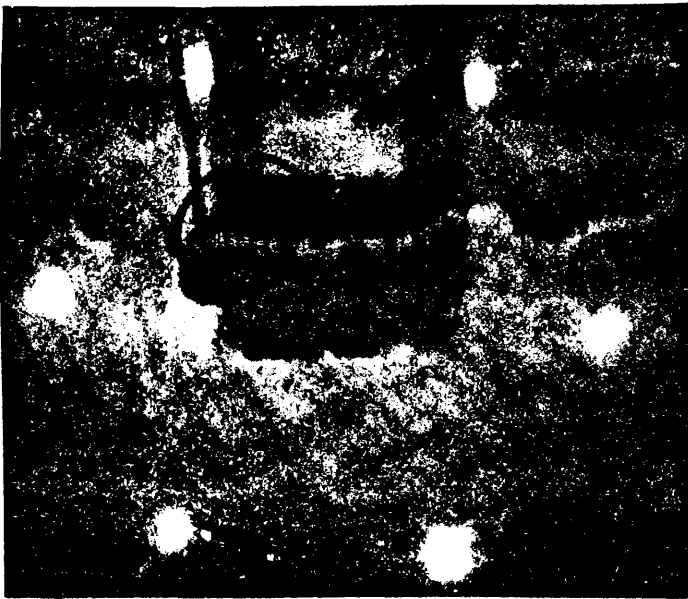


Fig. (1<sup>o</sup>). Diagrama de difracción de electrones lentos de la aleación Al-Si ( $E = 90$  eV).

no se observan variaciones en ninguno de los dos diagramas ni Auger ni LEED.

Aumentando la temperatura a 300°C, la intensidad de la señal Auger del Silicio disminuye rápidamente; esta disminución, analógicamente a las muestras evaporadas a temperatura ambiente, indica la difusión de los átomos de Silicio en el monocristal de Al. no obstante, en este caso, el espectro Auger presenta siempre un pequeño pico de Silicio, no siendo posible eliminarlo para incrementos de las temperaturas del sustrato inferiores a 600°C. . No se elevó más la temperatura ya que el Al funde a 660°C y a temperaturas superiores a 600°C podrían producirse evaporaciones parciales de la muestra.

#### III-6.- Quimisorción de Si sobre Al(111) a temperatura ambiente, Superestructura 3x3

De las experiencias realizadas se deduce que la quimisorción de Silicio sobre la superficie (111) del Aluminio a temperatura ambiente, se realiza de la siguiente manera: en los primeros estadios de crecimiento y para recubrimientos inferiores o del orden de 0.4 monocapas, los átomos de Silicio se sitúan sobre la red del Aluminio de forma ordenada, con una periodicidad tres veces mayor que la red del Al (superestructura 3x3) tal como se deduce de los diagramas LEED; una vez ocupados todos los sitios posibles que den origen a dicha estructura cristalina, los átomos de Si que siguen llegando a la superficie se disponen al azar hasta formar una capa amorfa homogénea de Silicio.

Resultados análogos a los que se presentan en este trabajo han sido previamente obtenidos por Jona (85), quien propone un modelo de distribución de átomos de Silicio sobre la superficie (111) del

Aluminio con la simetría y periodicidad compatibles con los diagramas de difracción observados y correspondiente a  $4/9$  monocapa de recubrimiento de Si Fig. (20).

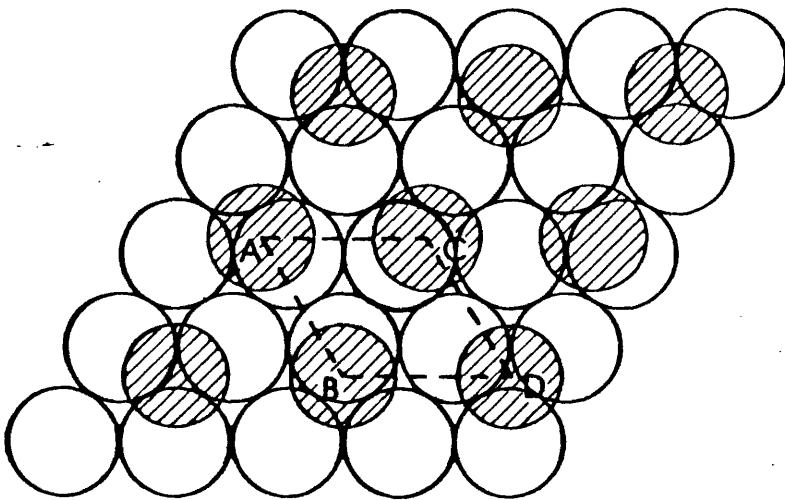


Fig. (20). Modelo propuesto por Jona para la superficie Si/Al (111)  $3 \times 3$ ; los círculos rayados representan los átomos de Si y los círculos en blanco los átomos de Al del sustrato.

En este trabajo Jona afirma que en la quimisorción de Si sobre Al(111), la interacción Si-Si prevalece sobre la interacción Al-Si, (la distancia Si-Si es igual a  $2/3$  de la distancia Al-Al y aproximadamente un 11% mayor que la distancia Si-Si en el plano  $\{111\}$  de la red de Silicio); suponiendo que en caso contrario, es decir si la interacción Al-Si es importante las posiciones de equilibrio de los átomos de Si son los puntos de la superficie en que dicho átomo está en contacto y equidistante con tres átomos de Al, ésta distribución del Si origina

una superestructura  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - 30^\circ$  y no la observada experimentalmente.

Esta asunción es válida para los átomos de Aluminio, ya que dichas posiciones son las posiciones de equilibrio de la superficie (111) del Al; sin embargo, al ser átomos extraños, Si, los que se qu misorben, pueden originarse redistribuciones y transferencia de carga en la superficie que invalidan estos sitios como posiciones de enlace preferentes.

Con el fin de comprobar si la hipótesis de Jona, de la irrelevancia de la interacción Al-Si es válida, se procedió a deconvolucio nar las transiciones Auger  $L_{2,3}^{VV}$  del Al y del Si.

La observación directa del espectro Auger Fig. (16) muestra, que la transición  $L_{2,3}^{VV}$  de 68 eV del Aluminio no presenta alteraciones importantes respecto a dicha transición para la superficie de Al (111) limpia Fig. (7); en contraposición el pico de 91 eV del Silicio ha perdido prácticamente toda la estructura que aparece en la transición  $L_{2,3}^{VV}$  de la superficie de Si(111) con superestructura 7x7 Fig. (32).

La autodeconvolución de ambos espectros se realizó separadamente ajustándose fondos distintos para cada una de las transiciones. En la Fig. (21) se presenta las densidades de transición obtenidas para la transición  $L_{2,3}^{VV}$  de Al, curva (a), y de Si curva (b); también se incluye en dicha figura la densidad de transición de la superficie limpia de Al(111) con el fin de compararlas.

Los hechos más característicos que se desprenden de la Fig. (21) son:

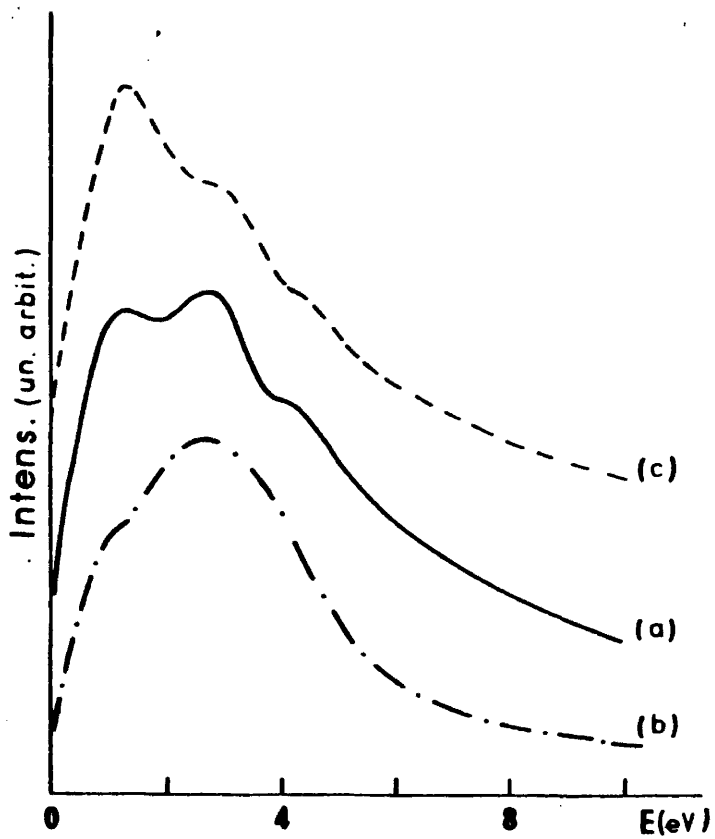


Fig. (21). Densidades de transición obtenidas por autodeconvolución del espectro Auger  $L_{2,3}VV$  del Al (curva a) y  $L_{2,3}VV$  del Si (curva b) para el crecimiento Si/Al (111)  $3 \times 3$ . Densidad de transición del espectro Auger  $L_{2,3}VV$  del monocristal de Al (111) (curva c).

- i) En la densidad de transición del Al, un incremento de la intensidad del pico situado en torno a 3 eV con carácter P (106) mientras que se mantienen los otros dos a 1.25 y 4.5 eV presentes en la densidad de estados de la superficie de Al(111).
- ii) La densidad de transición del Silicio, está dominada por un pico muy ancho en torno a 3 eV, observándose una pequeña inflexión en 1.25 eV. Esta estructura de la densidad es completamente diferente de la obtenida para la superficie de Si(111) Fig. (35).

Los espectros autodeconvolucionados del Aluminio y del Silicio, coinciden en la presencia de un pico a 3 eV, este hecho parece indicar que la contribución al enlace Al-Si se hace principalmente por electrones cuyos estados se sitúan en torno a 3 eV por debajo del borde superior de la banda de valencia, este resultado concuerda con el pico de 2.5 eV obtenido para recubrimientos de Al inferiores a 1 monocapa sobre la superficie de Si(111), mediante diferencias en los espectros de UPS de la banda de valencia (90).

Por otra parte, el espectro de pérdidas del pico elástico, colectado a 91 eV y 0.7  $\mu$ A de energía e intensidad respectivamente de los electrones incidentes, Fig. (22) presenta además de las pérdidas de plasmones a 10.5 y 15 eV y la pérdida a 5.5 eV, características de la superficie de Al(111); una pequeña inflexión en torno a 3 eV que puede interpretarse como una transición entre electrones pertenecientes al enlace Al-Si y un nivel vacío de la banda de conducción situado en las proximidades del nivel de Fermi.

En resúmen de los resultados aquí presentados, puede deducirse, que en la quimisorción ordenada de Silicio sobre Al(111) con super

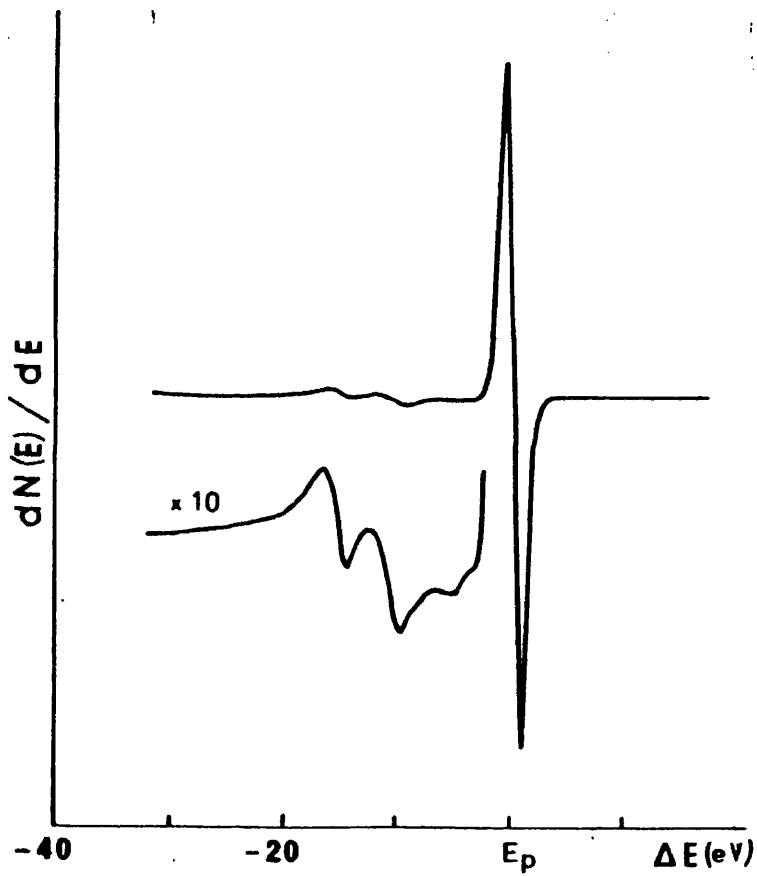


Fig. (22). Espectro de pérdidas del pico elástico de 91 eV, para el crecimiento Si/Al (111) 3x3.

estructura (3x3), el enlace Al-Si es relevante, originando un máximo pronunciado en la densidad de estados de la banda de valencia en torno a 3 eV; dicho máximo, según cálculos teóricos está formado principalmente por electrones P, y su aparición en las densidades de transición del Al y del Si supone transferencia de carga entre ambos átomos. Mientras que no se observa ninguna analogía con la densidad de estados de la superficie de Si(111).

#### III-7.- Aleación Ordenada Al-Si

Las experiencias realizadas en depósitos de Silicio sobre Al (111) a 200°C llevan a la conclusión de la formación de una aleación ordenada Al-Si en una proporción aproximada de un 50% Al - 50% Si, anteriormente dicha aleación no había sido observada. Jona (85) trabajando con el mismo sistema concluye que el Si siempre se difunde en la red del Aluminio para temperaturas del sustrato distintas de ambiente; el error en dicha apreciación se debe a que no estudia la composición química de la superficie y al trabajar solo con LEED, puesto que la aleación tiene la misma simetría que la red del Aluminio, no es posible detectarla.

Como la aleación presenta el mismo diagrama de difracción que la superficie de Al(111), la simetría, periodicidad y parámetro de red deben mantenerse; en este caso el único modelo estructural posible, es un modelo sustitucional en que átomos de Silicio sustituyan a los de Aluminio ocupando las mismas posiciones en la red que éstos. No obstante no nos es posible determinar la distribución de los átomos de Silicio en la red; el único método sería establecer una distribución determinada, calcular las curvas (I-V) y compararlas con las curvas experimentales, el acuerdo entre ambas indica cual es la distribu

ción correcta; aunque se han medido las curvas (I-V) para las manchas (00)(01) y (10), actualmente no existen programas capaces de calcular las curvas (I-V) para una celdilla unidad con base compuesta, por esta razón no se presentan las curvas experimentales.

Para caracterizar la aleación ordenada Al-Si se procedió, a medir los espectros de pérdidas del pico elástico, y a determinar su estructura electrónica deconvolucionando las transiciones Auger  $L_{2,3}^{VV}$  del Aluminio y del Silicio que se muestran en la Fig. (18); en el espectro derivado la transición  $L_{2,3}^{VV}$  del Al es análoga a la de la superficie limpia de Al(111), mientras que la transición  $L_{2,3}^{VV}$  del Silicio, aunque no presenta la misma forma que la proveniente de la superficie de Si(111), en la zona de baja energía del pico de 91 eV muestra mas estructura que en el caso de Si quimisorbido sobre Al(111).

En la Fig. (23) se representan las densidades de transición obtenidas para el Al (curva a) y el Si (curva b) tambien se incluye la densidad de transición de la superficie de Al(111) limpia, el origen de energía en las curvas autodeconvolucionadas se ha hecho corresponder al borde superior de la banda de valencia.

La comparación de dichas curvas pone de manifiesto:

- i) Las densidades de transición del Aluminio y del Silicio formando una aleación presentan los mismos máximos a las mismas energías 1.25, 3 y 4.5 eV, dentro de los límites de resolución del método. Aunque las intensidades relativas entre máximos son muy diferentes.
- ii) Las posiciones energéticas de los máximos en la densidad de transición de la aleación, es análoga a la densidad de

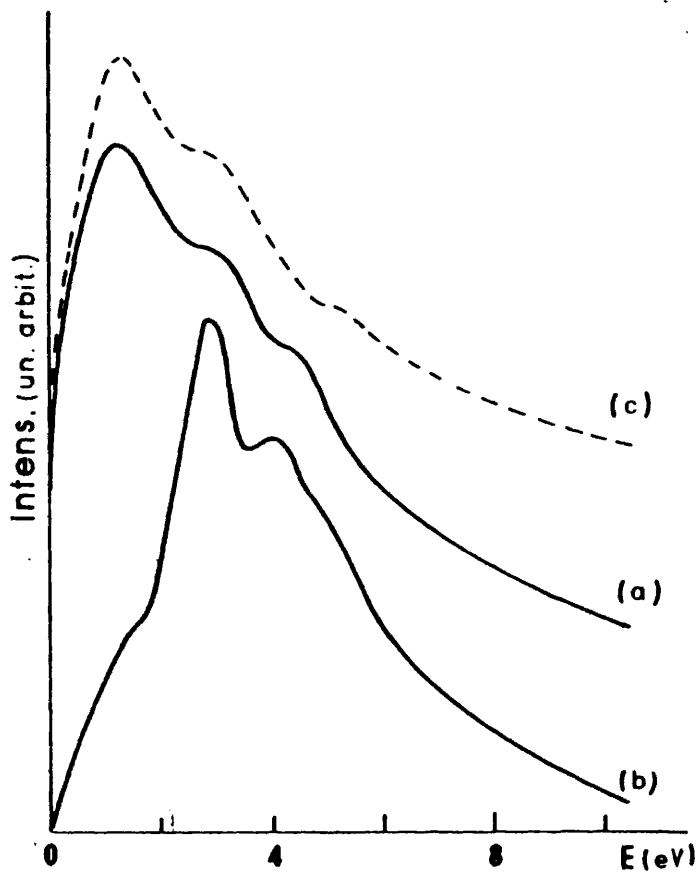


Fig. (23). Densidades de transición obtenidas por autodeconvolución del espectro Auger  $L_{2,3}VV$  del Al (curva a) y  $L_{2,3}VV$  del Si (curva b) para la aleación Al-Si. Densidad de transición del espectro Auger  $L_{2,3}VV$  del monocristal de Al(111) (curva c).

estados de la superficie de Al(111), no apareciendo picos adicionales.

El espectro de pérdidas del pico elástico a 91 eV y  $0.7 \mu\text{A}$  de energía e intensidad respectivamente de los electrones incidentes Fig. (24), presenta las mismas pérdidas que el Si quimisorbido sobre Al(111) con estructura 3x3, aunque en la aleación la pequeña inflexión en torno a 3 eV aumenta de intensidad, presentandose como un máximo perfectamente detectable, la interpretación de este pico es la misma que en el espectro de pérdidas del Si quimisorbido, puesto que en la densidad de transición de la aleación también aparece un máximo en torno a 3 eV.

La analogía entre las densidades de transición obtenidas para el Si y el Al, implica una participación colectiva de los electrones de valencia en el enlace, existiendo por tanto para la aleación una banda de valencia no localizada común para ambos materiales, sin embargo las intensidades de los máximos correspondientes en ambas densidades de transición son diferentes; esto puede deberse a efectos de relajación localizados en el átomo excitado. No obstante, la ausencia de cálculos teóricos de la densidad de estados de la banda de valencia de la aleación, impide una interpretación del origen de los máximos que aparecen en la densidad de transición de la misma.

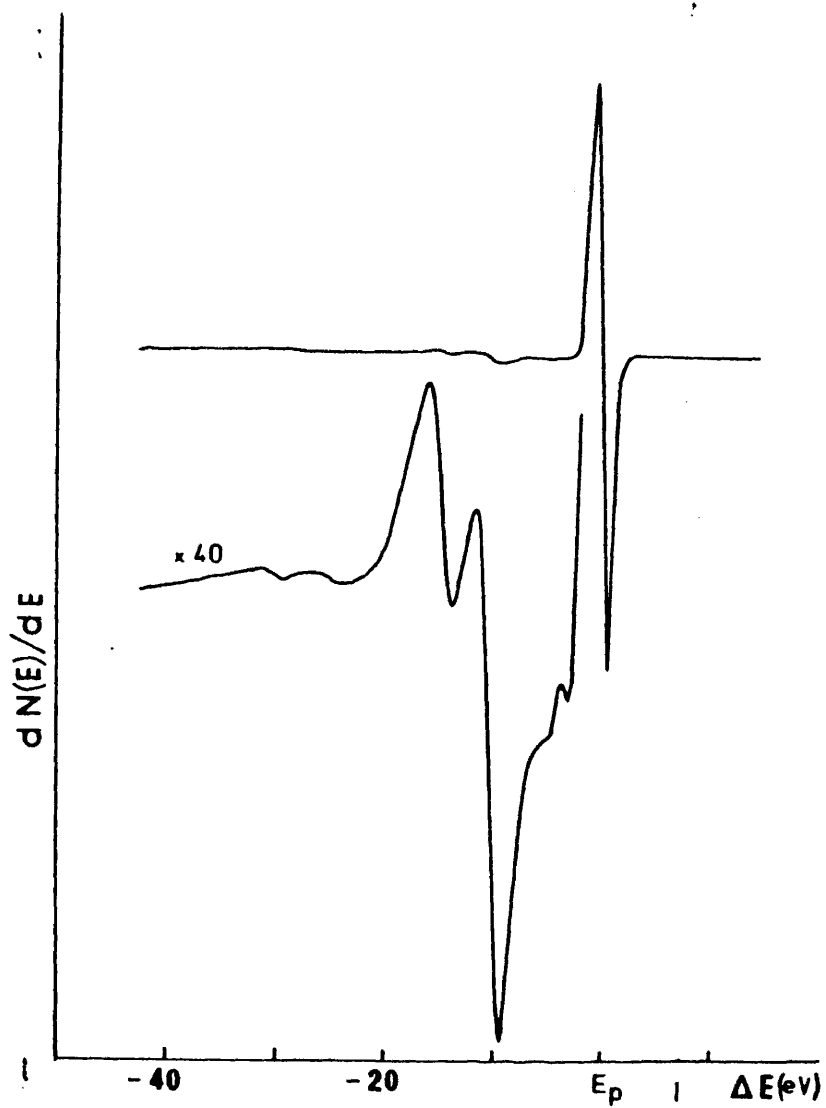


Fig. (24). Espectro de pérdidas del pico elástico de 91 eV, para la aleación Al-Si.

#### CAPITULO IV

#### ADSORCION DE OXIGENO EN LA CARA (111) DEL ALUMINIO

##### IV-1.- Quimisorción de Oxígeno sobre Aluminio

Cuando un gas interacciona con la superficie de un sólido, pueden producirse distintos estados de adsorción caracterizados cada uno de ellos por una energía de enlace determinada. En el caso de que el gas interaccionante sea el Oxígeno y la superficie la de un metal, la reacción final entre ambos origina la formación del óxido u óxidos característicos de material. Sin embargo, y en la mayoría de los sistemas metálicos se produce, anteriormente a la formación del óxido, un estado previo de quimisorción. En dicho estado, el oxígeno puede ser adsorbido sobre la superficie del sólido o incluido en una capa interna. En el primer caso se crean una serie de dipolos externos que originan un incremento positivo de la función de trabajo del material, mientras que en el segundo la variación de la función de trabajo es de signo contrario, al igual que ocurre en el caso de producirse óxido.

Cuando el Oxígeno se aproxima a la superficie del material, sus niveles electrónicos interaccionan con los niveles electrónicos de la banda de valencia del metal, pudiendo o bien hibridarse con estos dando origen a un enlace químico entre el átomo (o molécula) y el metal, ó que al mantenerse o volverse degenerados por efecto de la interacción con la banda del metal se ensanchen y produzcan una resonancia. Como es bien conocido dichas resonancias están asociadas a estados metaestables cuya vida media  $\tau$  está relacionada con su anchura  $\Gamma$  por el principio de incertidumbre tiempo-energía  $\tau \simeq \hbar/\Gamma$ ; durante este tiempo las resonancias se comportan prácticamente como estados ligados, es de

Las funciones de onda de los electrones que forman la resonancia conducen a valores relativamente grandes para la probabilidad de encontrarlos en dichos estados, lo que explica las altas secciones eficaces de las resonancias. Si el tiempo de realizar una medida con una técnica determinada es menor que la vida media de la resonancia, ésta puede observarse experimentalmente, mientras que si es mayor, la resonancia es inobservable.

La posición energética de la resonancia, relativa al nivel de Fermi y, por tanto, su grado de ocupación depende de la competencia entre la electroafinidad del átomo de Oxígeno, la energía interatómica de repulsión coulombiana entre átomos y la afinidad electrónica del metal. Dependiendo de estos tres factores, la resonancia puede situarse por encima, por debajo o incluso en torno al nivel de Fermi (116).

Los estados iniciales de la interacción del Oxígeno con el Aluminio, a temperatura ambiente, han sido investigados con diferentes técnicas experimentales. Las primeras medidas realizadas con LEED en el sistema O-Aluminio (81) (117) indicaron con un comportamiento similar en las tres caras de índices bajos del Al(111), (110), (100), formándose el óxido instantáneamente sin existir un estado previo de quimisorción. Sin embargo, trabajos posteriores revelaron comportamientos diferentes de las distintas caras y la existencia de un estado de quimisorción en las etapas iniciales de la reacción Oxígeno-Aluminio.

Con objeto de estudiar dicho estado de quimisorción y puesto que la banda de valencia del Aluminio está formada por electrones cuasi-libres, Lang and Williams (118) han calculado la distribución de la densidad electrónica mediante el modelo de Jellium. En dicho modelo se

considera la interacción del gas de electrones con los iones metálicos, cuya red está representada por una distribución semi-infinita de carga positiva, no teniendo en cuenta por tanto, el carácter atómico de dicha red.

En este trabajo se predijo la existencia de una resonancia, debida a los niveles electrónicos 2p del Oxígeno, con una energía  $\approx 2.2$  eV referida a Fermi, y un gran momento dipolar asociado  $\approx -1.7$  Debye, lo que indicaría la adsorción de Oxígeno en la superficie. Sin embargo, estudios de fotoemisión sobre Al policristalino (119) determinaron la existencia de la resonancia a 7.2 eV por debajo del nivel de Fermi, no observándose la existencia de momentos dipolares. Resultados similares se obtuvieron en policristales de Aluminio, a partir de medidas de variación de la función de trabajo (120) (121), espectroscopía Auger (121) y medidas posteriores de fotoemisión (122). Estos resultados experimentales indican la posibilidad de que el Oxígeno se incorpore a la superficie en vez de adsorberse por encima de ésta.

Posteriormente se ha investigado sobre monocristales de Aluminio de las tres caras de índices bajos (111) (100) y (110); mientras que, para las caras (100) y (110) la mayoría de los autores concuerdan en que el óxido crece directamente en islas (123) (124) (125), para la cara (111) existen evidencias experimentales de la existencia de un estado de quimisorción previo. Este estado está caracterizado por: i) el nivel 1S del Oxígeno, tiene una energía de enlace de  $531.3 \pm 0.2$  eV y una anchura de 1.4 eV frente a los 532.4 eV y 2.2 eV característicos del óxido (126) (127); ii) corrimiento químico del nivel 2p del Aluminio de 1.4 eV frente al corrimiento de 2.6 eV correspondiente a formación de óxido (128); iii) pequeñas variaciones en la banda de valencia en

torno a 3 eV aunque no se han estudiado detalladamente; iv) aparición del pico de la resonancia de Oxígeno a 7.3 eV (124).

Sin embargo, medidas muy recientes con alta resolución muestran efectos similares en el nivel 2p de Aluminio para los estados iniciales de oxidación en las caras (100) y (110), solo que en estas superficies los picos a 1.4 eV y 2.7 eV están presentes desde el principio de la secuencia de adsorción (129).

Por otra parte cálculos teóricos para una monocapa de Oxígeno quimisorbido en la cara (100) del Al (130) muestran, que la resonancia está formada por orbitales del Oxígeno  $2p_x$  y  $2p_y$  paralelos a la superficie. Estas bandas, que constituyen la resonancia, son muy insensibles a la interacción con el sustrato de Aluminio, no contribuyen al enlace químico, y la carga derivada de estos estados está muy localizada en la superficie. El enlace corresponde a partes de la banda, por debajo de 6 eV ( $E_F = 0$ ) y originadas por la interacción del orbital  $2p_z$  del Oxígeno con los estados de la banda del Al.

Limitándonos a la cara (111) podemos decir que actualmente existe evidencia experimental de un estado de quimisorción del Oxígeno previo a la formación de óxido; sin embargo, apenas existe información sobre las posiciones de los orbitales de enlace dentro de la banda y de la posición de la capa de Oxígeno quimisorbido con respecto a la superficie de Al(111). En este capítulo nos proponemos abordar estos dos problemas actualmente planteados. Respecto al segundo, los resultados experimentales existentes se explican mediante tres modelos distintos:

- i) Disposición de los átomos de Oxígeno con una estructura (1x1) sobre la superficie (111) del Al; con este modelo se han interpreta

do: las medidas experimentales de la variación de las curvas LEED (I-V) en el rango de energías menor a 60 eV (131), aunque no existen cálculos teóricos de dichas curvas; efectos de dispersión del nivel  $2p$  del Oxígeno (UPS) (132); las medidas de UPS, AES y variación de la función de trabajo (126) así como medidas de AES, XPS y LEED (133).

- ii) Adsorción al azar de Oxígeno sobre la superficie, apoyada por medidas de AES y variaciones de función de trabajo (125).
- iii) Un proceso dinámico de adsorción en la superficie e incorporación al cristal (medidas de AES y función de trabajo (134).

#### IV-2.- Dosificación de Oxígeno

La dosificación de Oxígeno se ha realizado sobre la superficie del monocristal de Al(111) obtenido por evaporación. Antes de realizar la dosificación el espectro Auger no mostraba ningún pico característico del Oxígeno. A veces, y después de varias exposiciones, si no se podían eliminar completamente restos de Oxígeno, se evaporaba sobre la muestra, en el mejor estado de limpieza posible, una lámina delgada de Aluminio lo que aseguraba una superficie completamente limpia. Aunque en general, los métodos ordinarios de calentamiento y bombardeo iónico eran suficientes para eliminar los restos de Oxígeno de la exposición anterior, éste último se realizó con el sustrato a una temperatura  $\approx 300^{\circ}\text{C}$ , ya que este método era mas eficiente que el realizado a temperatura ambiente.

La dosificación se realizó introduciendo en el sistema Oxígeno de alta pureza 5N a una presión de  $1 \times 10^{-7}$  Torr a través de una válvula de fuga regulable y con la bomba iónica en funcionamiento, efec-

tuándose dosis de 25L a 150L a intervalos de 25L. En general, en la bibliografía, las dosificaciones se expresan en Langmuir (1L = 1 seg.  $10^{-6}$  Torr) sin especificar la presión de Oxígeno, lo que origina distintos resultados para las mismas dosificaciones. Esto es debido, a que los recubrimientos de Oxígeno, tanto en estado de quimisorción como de óxido, depende no solo de la dosis sino también de la presión a la que se realiza la dosificación (135).

Todas las medidas se realizaron interrumpiendo la dosificación de Oxígeno a los diferentes recubrimientos estudiados y una vez bombeado el Oxígeno del sistema. Con objeto de que los efectos de la desorción electrónica fuesen mínimos, la intensidad del haz de electrones incidentes en las experiencias Auger fué de  $10 \mu A$  para una energía de 2.800 eV. Registrándose los espectros Auger, al principio y al final de una serie de medidas, se comprobó que los picos de Oxígeno eran iguales en ambos casos lo que indica que no existe desorción de Oxígeno.

Manteniendo la presión fija a  $1 \times 10^{-7}$  Torr, los recubrimientos de Oxígeno son reproducibles para las distintas dosis. En la Fig. (25) se muestran los espectros Auger  $L_{1,2,3}V$  y  $L_{2,3}VV$  del Aluminio y la transición KLL del Oxígeno a 506 eV, para una de las experiencias realizadas correspondiente a dosis de 25 L, 50 L... 150 L. Como se observa en la Fig. (25), el pico de 51 eV característico del óxido de Aluminio no está presente en ninguno de los espectros; solamente en el espectro correspondiente a una dosificación de 150 L hay una pequeña inflexión, que podría asociarse a la iniciación de la oxidación. Por esta razón no se realizaron exposiciones para mayores dosis.

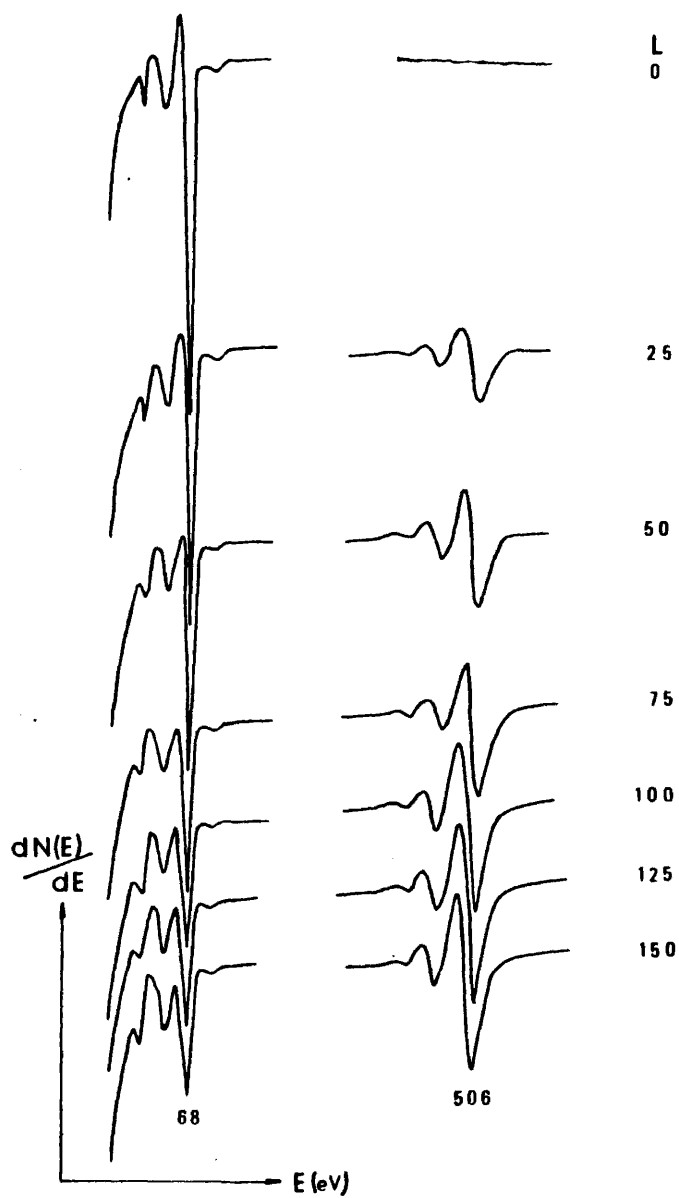


Fig. (25). Espectros Auger obtenidos para el monocristal de Al(111) y dosificaciones de Oxígeno de 25L, 50L ... 150L. El pico de 68 eV corresponde a la transición  $L_{2,3}VV$  del Al y el de 506 eV a la transición  $KLL$  del Oxígeno.

#### IV-3.- Densidad de Transición del O/Al (111)

Como se ha expuesto en el apartado IV-1 la adsorción de Oxígeno en la cara (111) del Al está caracterizada por la aparición de una resonancia de Oxígeno  $\approx 7.3$  eV, que prácticamente no interviene en el enlace, y por variaciones en la banda de valencia para energías  $< 6$  eV. Estas variaciones, en los datos de UPS, no se resuelven debido principalmente a la gran intensidad del pico de resonancia relativa a la intensidad del resto de los estados de la banda de valencia.

Los cambios observados en el espectro Auger derivado por la adsorción de Oxígeno en el Aluminio corresponden, a una disminución de la intensidad de todo el espectro y a pequeñas variaciones en la forma de los picos. Esto indica que la resonancia no debe contribuir a las transiciones Auger, ya que su contribución supondría variaciones muy acusables en la intensidad, incluso de ordenes de magnitud, como se observa en datos de UPS (124). Por esta razón suponemos que la deconvolución de la transición Auger  $L_{2,3}^{VV}$  puede proveer información sobre los estados que contribuyen al enlace con el Oxígeno adsorbido.

Se procedió a la autodeconvolución de la transición Auger  $L_{2,3}^{VV}$  en el espectro correspondiente a una dosificación de 25 L. Se eligió esta dosis por varias razones:

- i) Las alteraciones que se producen en las curvas (I-V) de los haces difractados LEED son perfectamente observables para dicha dosis, el aumento de ésta, solo implica pequeñas variaciones de la intensidad.
- ii) Para mayores dosificaciones es posible que algunos Oxígenos empiecen a enlazarse motivando la formación de  $Al_2O_3$  lo que implicaría

una mezcla en los espectros Auger de estados electrónicos provenientes de los enlaces del óxido y del adsorbato.

- iii) En el estado de adsorción se observa en el nivel  $L_{2,3}$  del Aluminio un corrimiento de 1.4 eV (124), sin embargo su intensidad, a 25 L, es muy pequeña con respecto al nivel  $L_{2,3}$  del Aluminio limpio, por lo que el espectro Auger, apenas se altera por esta contribución. Para dosis mayores la intensidad de este pico aumenta, e incluso a 50 L empieza a mostrarse el pequeño pico correspondiente a un corrimiento de 2.6 eV característico del óxido (124), esto originaría picos espureos en el espectro Auger provenientes de transiciones con estos niveles.

La autodeconvolución se realizó con el método propuesto en el capítulo II, haciéndose corresponder el primer punto distinto de cero en la curva autodeconvolucionada al nivel de Fermi del Aluminio, es decir al origen de la banda de valencia ( $E_F = 0$ ).

La densidad de transición obtenida se muestra en la Fig. (26), donde también se ha incluido la densidad de transición del Aluminio limpio. La comparación de ambos espectros, conduce a que la adsorción de Oxígeno sobre la superficie de Aluminio produce:

- i) Amortiguación general de todos los picos, hecho generalmente observado en todos los espectros Auger en que existe adsorción o incorporación de otro material (22). Este fenómeno es debido al corto recorrido libre medio de los electrones Auger  $\approx 1.62$  monocapas.
- ii) Incremento de la intensidad del pico de 3.25 eV
- iii) No se observa el pico de 7.3 eV asociado a la resonancia de los niveles  $2p$  del Oxígeno.

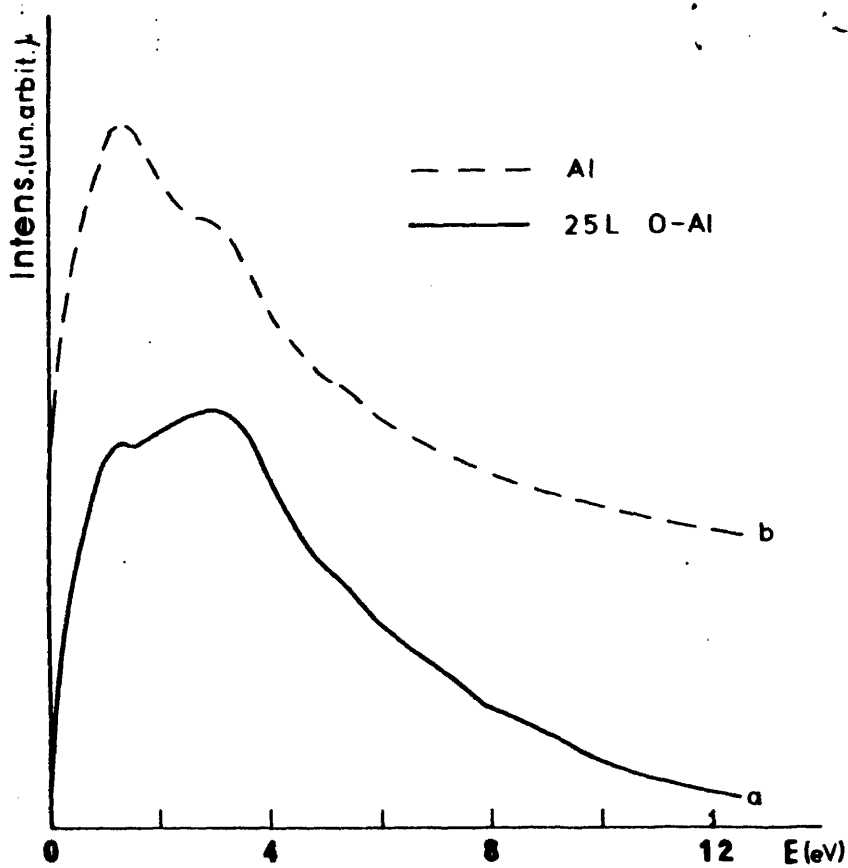


Fig. (26). Densidad de transición obtenida por autodeconvolución del espectro Auger  $L_{2,3}VV$  del Al para el estado de quimisorción O/Al(111) correspondiente a una dosificación de Oxígeno de 25L. Densidad de transición del espectro Auger  $L_{2,3}VV$  del monocristal de Al(111) (curva b).

El incremento en el pico de 3.25 eV indica, que los estados electrónicos de dicha energía corresponden al enlace entre el Oxígeno adsorbido y la superficie. Ya que no existen cálculos de bandas para una capa de Oxígeno adsorbida en la superficie de Al(111), no podemos indicar el origen de dicho pico. No obstante cálculos existentes, para una monocapa bidimensional de Oxígeno molecular sin sustrato metálico (136), conducen a que las bandas provenientes de los orbitales  $\pi^*$  del Oxígeno se sitúan en torno a 4 eV, la interacción con la banda de valencia del metal provocaría hibridación de estos orbitales y posibles variaciones y ensanchamiento de dichas bandas, pero en todo caso su energía debe ser en las proximidades de 4 eV, por lo que pensamos que el enlace Al-O se hace principalmente con los orbitales  $\pi^*$  del Oxígeno.

El otro hecho importante es, la no aparición en el espectro Auger de la resonancia. Por una parte al ser la resonancia un estado metaestable tiene una vida media corta,  $\tau \approx \hbar/\Gamma$ . Si el tiempo de la transición Auger es mayor que la vida media de la resonancia, ésta no podría nunca observarse con la espectroscopía Auger. Por otra parte el proceso Auger comienza con la ionización de un nivel interno, el hueco inicial así creado motiva una variación del potencial de la red en una zona localizada en torno al átomo donde se produce la ionización, lo que puede provocar una redistribución de carga en dicha zona; e incluso una destrucción de la resonancia, ya que está es un estado metaestable.

Ambos efectos pueden ser la causa de la no aparición de la resonancia en los espectros Auger, sin embargo, su influencia no podemos establecerla de forma categórica ya que sería necesario determinar la anchura exacta de la resonancia, hecho no accesible actualmente debido

al desconocimiento de los efectos, que los huecos finales producen en las medidas de UPS o realizar un cálculo de las variaciones en la estructura de la banda de valencia, motivadas por la ionización del hueco inicial en el proceso Auger.

#### IV-4.- Espectro de Pérdidas del Pico Elástico

Como se explicó en el capítulo III, el espectro de pérdidas del pico elástico para el Al(111) está caracterizado por, dos picos a 10.5 y 15 eV correspondientes a los plasmones de superficie y volumen respectivamente, y una inflexión a 5.5 eV. En la Fig. (27) se presenta la zona de baja energía del pico elástico, en la que se producen las pérdidas de energía características, para el Al limpio y sometido a exposiciones de Oxígeno de 25, 50, .... 150 L, correspondientes a los espectros Auger de la Fig. (25).

Las curvas se han registrado en el modo derivado  $dN(E)/dt$ . Las condiciones de registro de todos los espectros que se muestran en la figura fueron: energía e intensidad del haz de electrones incidentes 68 V y 0.7  $\mu$ A respectivamente, voltaje de modulación 1V y voltaje del multiplicador 1600 V.

Para el rango de dosificación estudiado, tal como se observa en la figura, las posiciones de los picos asociados al plasmón de superficie y volumen permanecen inalterados. Por otra parte mientras la intensidad del plasmón de superficie decrece aproximadamente en un 75% (en el rango 0-150 L), la intensidad del plasmón de volumen no sufre variaciones apreciables. Hay que hacer notar igualmente, que la inflexión a 5.5 eV desaparece prácticamente desde el inicio de la dosificación.

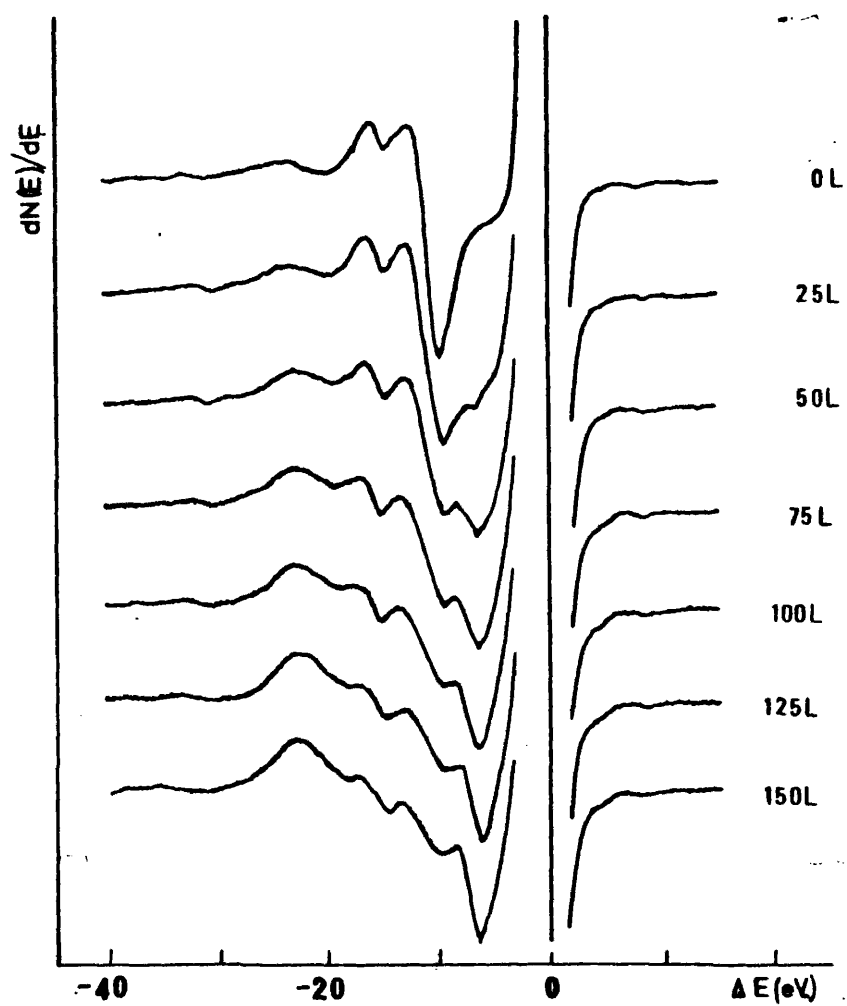


Fig. (27). Espectros de pérdidas del pico elástico de 68 eV correspondientes a: monocristal de Al(111)  $L = 0$  y dosificaciones de Oxígeno de 25L, 50L ... 150L.

El hecho de que no se observen corrimientos en las posiciones de los picos asociados a plasmones es un buen indicio de que el Oxígeno se encuentra en un estado de adsorción, ya que cuando existe una capa de óxido, el plasmón de superficie a 10.5 eV se va corriendo de forma paulatina hasta 7.5 eV, asignándose este pico final a un plasmón de la intercara Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (137). La disminución de la intensidad del plasmón superficial y no de la del de volúmen indica que los átomos de Oxígeno se adsorben en la superficie o en la región inmediatamente inferior a ésta.

No obstante, desde el principio de la dosificación el hecho más característico es la aparición de un pico  $\approx 7.5$  eV cuya intensidad va aumentando de forma continua con la dosis de Oxígeno. Este pico no puede interpretarse en ningún momento como el plasmón de la intercara metal-óxido, puesto que en este caso no existiría el plasmón superficial a 10.5 eV y el alcanzar los 7.5 eV supone pasar por estados intermedios de 9, 8.8 eV etc., como se ha observado anteriormente (126). Por tanto, hay que concluir que éste pico es característico del estado de preoxidación.

Una interpretación de este pico puede hacerse en términos de una excitación de un nivel ocupado a un vacío. Si suponemos el nivel vacío en el continuo de la banda de conducción y en las proximidades del nivel de Fermi, este pico podría estar originado por una transición del nivel 2p de resonancia del Oxígeno a dicho nivel vacío. La resonancia del Oxígeno se ha observado con UPS (124) a -7.2 eV referido a Fermi, con lo que la energía de la transición entre ambos niveles se situaría en torno a 7.5 eV.  $\Delta E = E_{\text{reson.}} - E_F \approx 7.2$  eV; donde  $E_{\text{reson.}}$  es la energía del nivel de resonancia y  $E_F$  la energía

del nivel de Fermi.

En la Fig. (27) se observa también un incremento en la intensidad del pico en torno a 21 ó 22 eV. En el espectro de pérdidas del Aluminio limpio ya existe un pico a dicha energía, que se ha asignado a pérdidas de dos plasmones superficiales. Análogamente a la pérdida de intensidad del pico del plasmón de superficie debería observarse, una disminución del pico de 21 eV. Sin embargo, paradójicamente se produce un aumento de intensidad, lo que indica la existencia de dos contribuciones distintas a dicho pico. Una de ellas, correspondería a los dos plasmones superficiales mientras que la otra sería característica del estado de adsorción, pudiendo corresponder a una transición entre el nivel 2S del Oxígeno,  $\approx 22.5$ , eV a un nivel vacío en las proximidades de Fermi.

Respecto al pico de 5.5 eV, un análisis comparativo de los espectros de pérdidas de Al(111) limpio, Si/Al(111) (3x3), aleación Al-Si y O/Al(111) permite observar:

- i) La pérdida de 5.5 eV está presente en los espectros de Al(111) limpio, Si/Al(111) (3x3) y Al-Si, desapareciendo desde el principio de la dosificación en el sistema O/Al (111).
- ii) Las pérdidas correspondientes a plasmones de superficie y volumen se observan en los cuatro espectros estudiados, no existiendo en ninguno de ellos corrimientos en la energía ni del plasmón de superficie ni del de volumen.
- iii) La desaparición de la pérdida de 5.5 eV en el sistema O/Al(111) va asociada a una variación importante de la densidad de estados de la banda de valencia Fig. (26), mientras que en los otros 3 sis

temas, en que está presente dicho pico, la variación de la densidad de estados es mucho menor.

Estos resultados indican, que de las dos posibles interpretaciones del pico de 5.5 eV: transición interbanda o proceso de decay de los plasmones de superficie; la primera de ellas es la mas pausable, ya que en los sistemas en que aparece, se conserva bastante bien la estructura de bandas, mientras que no se observan en ninguno de los sistemas estudiados variaciones de la energía de los plasmones, independientemente de la presencia del pico de 5.5 eV.

#### IV-5.- Estructura Geométrica de la Capa de Oxígeno Adsorbido

La adsorción de Oxígeno en la superficie de Al(111) para dosificaciones inferiores a 150 L produce diagramas de difracción LEED con la misma simetría que la del cristal limpio, aunque se observan variaciones en las intensidades de los haces difractados con respecto a la superficie limpia. Al aumentar la exposición de Oxígeno, el diagrama de difracción comienza a perder su intensidad, hasta que aproximadamente a 1000 L de exposición es apenas visible.

La observación, de que los diagramas LEED para el Oxígeno adsorbido tengan la misma simetría que los cristales de Aluminio limpio (simetría rotacional de eje terciario) indica que el Oxígeno se quimisorbe de forma ordenada con una estructura Al(111) 1x1-O. No obstante, solamente del análisis del diagrama de difracción no puede deducirse la distancia del Oxígeno con respecto a la superficie, existiendo tres posibilidades que originarían el mismo diagrama: i) Adsorción de Oxígeno sobre la superficie; ii) adsorción en forma ordenada pero en la capa inmediatamente inferior a la capa superficial; iii) adsorción combinada de las dos situaciones anteriores.

Con el fin de conocer la posición relativa de la capa de Oxígeno se realizaron, medidas experimentales de la intensidad de los haces difractados en función de la energía de los electrones incidentes (curvas I-V), así como cálculos teóricos de las curvas I-V para tres modelos estructurales distintos.

Para el cálculo de las intensidades LEED, aunque se utiliza la formulación de Pendry del método de capas (14), se ha empleado un nuevo programa, en el que la representación de haces está generado por el mismo programa y las capas pueden estar formadas por diferentes clases de átomos, siendo posible, desplazar las distancias de apilamiento entre capas. Se han utilizado los mismos potenciales, que para el cálculo de las intensidades de los haces difractados por la superficie de Al(111) (43) (44), realizándose el mismo tratamiento para el término de canje del potencial (47) (48) y considerando el radio de las esferas en que el potencial tiene simetría esférica de  $0.73 \text{ \AA}$ .

Puesto que la red del Aluminio es cúbica centrada en las caras la secuencia de apilamiento de capas en la dirección  $\{111\}$  es ABCABC... tal como se muestra en la Fig. (28)

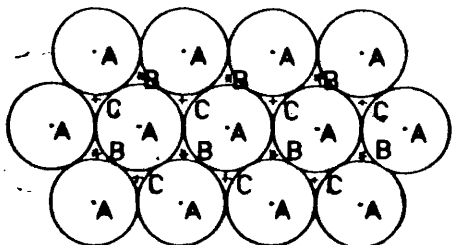


Fig. (28). Secuencia de apilamiento de planos  $\{111\}$  para la estructura cúbica centrada en las caras; A, posiciones de los centros de los átomos de la primera capa, B de la segunda capa y C de la tercera capa.

Los modelos estructurales utilizados para el cálculo de las curvas (I-V), difieren entre sí, por la posición de la capa de Oxígeno adsorbido, aunque todos ellos originan el diagrama de difracción observado; son los siguientes:

Modelo 1. O-Al (volumen). Oxígeno adsorbido encima de la superficie, en las posiciones  $C$  de simetría rotacional terciaria, es decir, la secuencia de apilamiento es CABBCABC....

Modelo 2. Al-O-Al (volumen). Oxígeno en las mismas posiciones que en el modelo anterior, aunque ahora se sitúa debajo de la superficie, la secuencia de apilamiento es entonces ACBCABC.

Modelo 3. O-Al-O-Al (volumen). Una estructura compuesta de las dos anteriores en la cual la secuencia es CACBCABC.

Las medidas de las curvas I-V se realizaron para las dosis de 25, 50, ... 150 L. Se midieron los haces (01) y (10), a incidencia normal, y el (00) a  $\theta = 5$ ,  $\phi = 18$ . En las Figs. (29) (30) y (31) se muestran las curvas (I-V) para dichos haces, correspondientes a una exposición de 150 L, una vez normalizadas con la intensidad del haz incidente. En las mismas figuras, también se han representado las curvas calculadas para los tres modelos estructurales propuestos, la distancia vertical entre la superficie de Al y la monocapa de Oxígeno, es aquella con la que se obtiene mejor acuerdo con los resultados experimentales.

Dichas distancias se especifican en las figuras, siendo  $d_1$  la distancia entre la superficie de Aluminio y la monocapa de Oxígeno adsorbida encima y  $d_2$  la distancia cuando la monocapa se encuentra debajo de la superficie, para los tres modelos la distancia es  $1.50 \pm$

0.04 Å. Asumiendo un radio atómico del Aluminio de 1.43 Å. El valor obtenido conduce a un radio de Oxígeno de  $0.8 \pm 0.02$  Å, este valor es mayor que el asumido en el modelo del jellium  $r_O = 0.73$  Å y en la molécula de  $Al_2O_3$   $r_O = 0.54$  Å.

La comparación entre los resultados teóricos y experimentales presentados en las Figs. (29) (30) y (31) conduce a las siguientes conclusiones:

- i) Mal acuerdo para el modelo 2 especialmente para el haz (00).
- ii) Buen acuerdo para el modelo 1 en los haces (10) y (01) aunque no es muy bueno para el haz (00).
- iii) Buen acuerdo con el modelo 3 para el haz (00) siendo peor para los haces no especulares (10) y (01).

Estos resultados, descartan la estructura de Oxígeno adsorbido de forma ordenada debajo de la superficie exclusivamente, aunque de ellos es imposible decidir sobre cual de los otros dos modelos es el correcto, ya que incluso, las curvas experimentales podrían estar producidas por dos dominios con estructura distinta, en uno de ellos la adsorción sería sobre la superficie, mientras que en el otro habría mezcla entre adsorción sobre la superficie e incorporación. Ambos dominios podrían coexistir dentro de la longitud de coherencia del haz de electrones, dicha longitud depende de la energía y de la dispersión del haz por la expresión:

$$l_c = \frac{2 \pi |k^{-1}|}{\left[ 2 \sin^2 \alpha \frac{(\Delta \theta)^2}{(\Delta E/E)^2} + \cos^2 \alpha \frac{(\Delta E/E)^2}{(\Delta \theta)^2} \right]^{1/2}}$$

E = energía del haz

$\Delta E$  = error cuadrático medio de la energía

$\Delta \theta$  = " " " angular del haz

$\alpha$  = ángulo entre  $l_c$  y  $\bar{k}$

para valores típicos  $\Delta \theta \approx 0.001$  radianes,  $\Delta E \approx 0.2$  eV

$E = 150$  eV y  $\alpha = 90^\circ$  se obtiene una longitud de coherencia de  $500 \text{ \AA}$ .

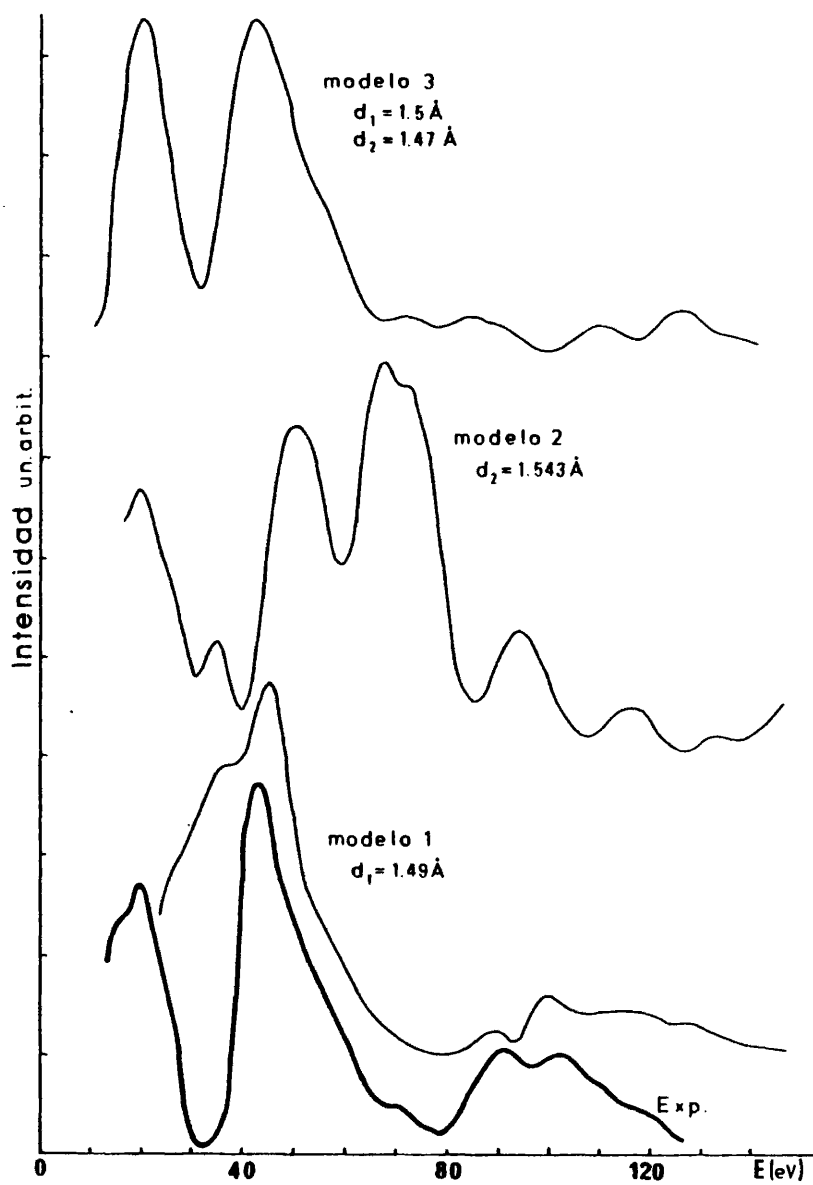


Fig. (29). Curvas I-V teóricas y experimental para el haz (00), de Oxígeno quimisorbido en Al(111), correspondientes a una dosificación de 150L (ángulos de incidencia  $\theta = 0$   $\phi = 18^\circ$ ).

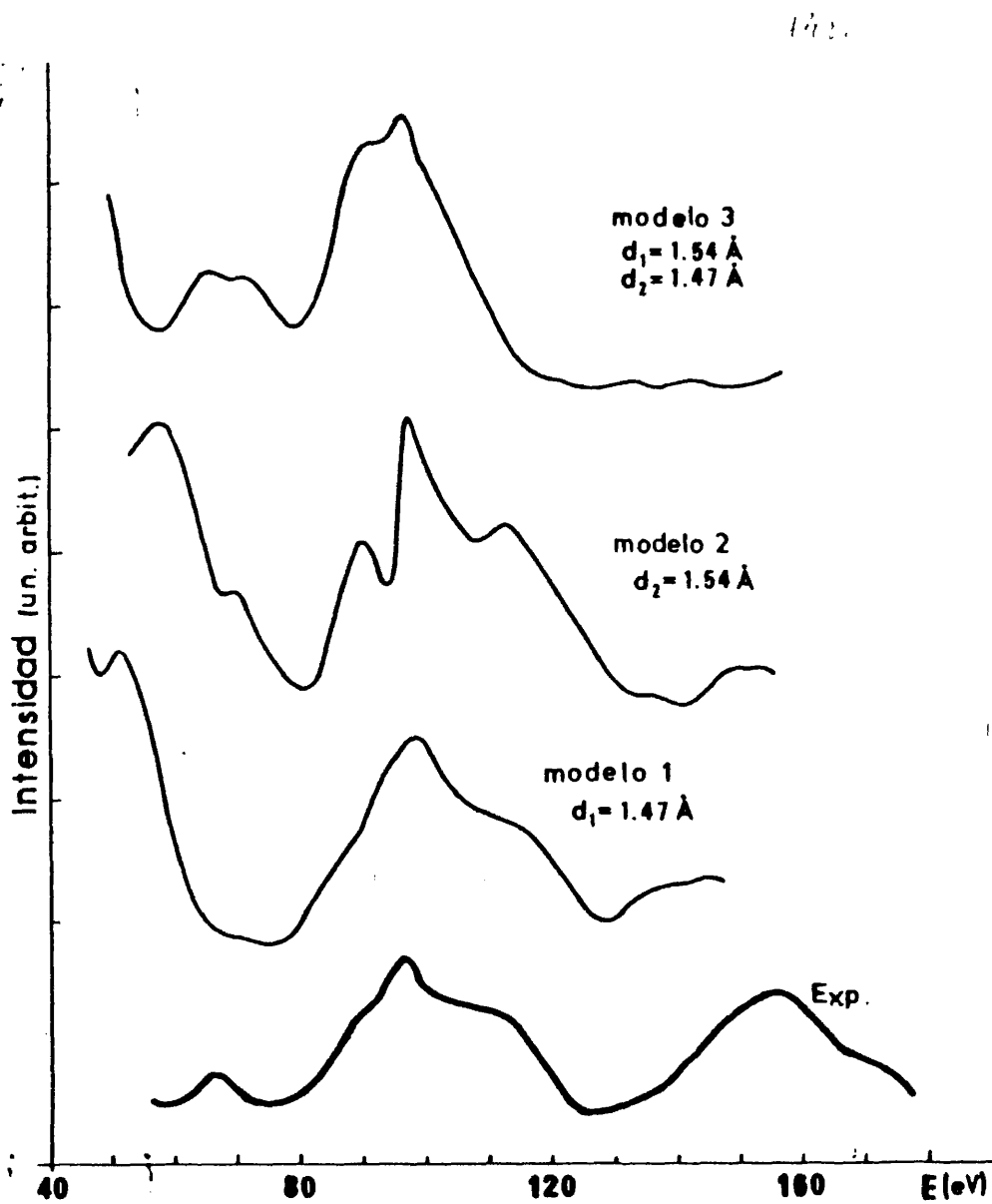


Fig. (30). Curvas (I-V) teóricas y experimental del haz (10) a incidencia normal de Oxígeno quimisorbido en Al(111), correspondientes a una dosificación de 150L.

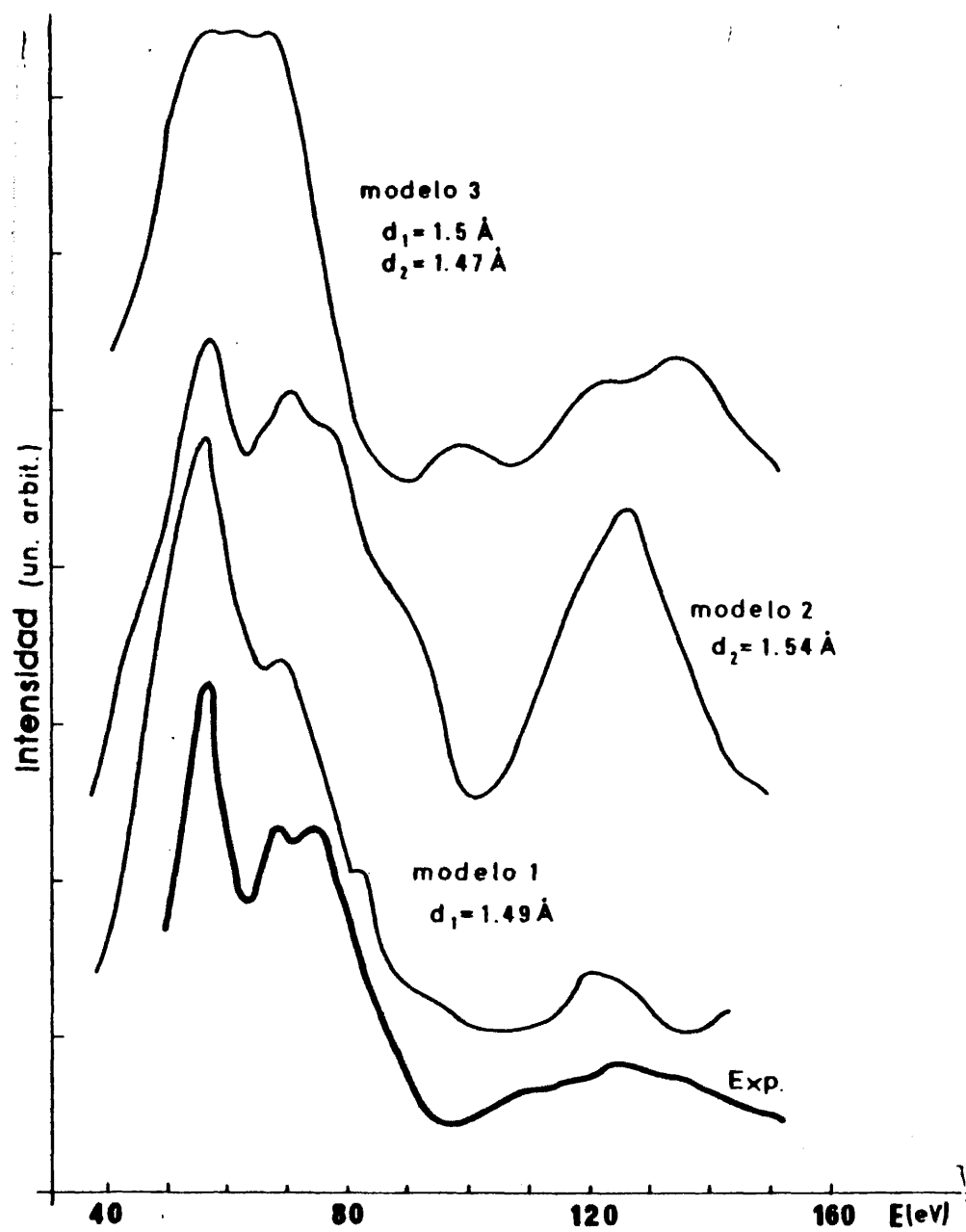


Fig. (31). Curvas (I-V) teóricas y experimental del haz (01) a incidencia normal de Oxígeno quimisorbido en Al(111), correspondientes a una dosificación de 150L.

## CAPITULO V

### ESTUDIO DE LOS ESTADOS INICIALES DE OXIDACION DE SILICIO (111)

#### V-1.- Reconstrucción de la Superficie de Si(111) y Adsorción de Oxígeno

Uno de los fenómenos de mayor interés, que se presenta al estudiar la estructura de la superficie de los semiconductores, es la formación de superredes, consistente en una redistribución de los átomos a nivel de las primeras capas, conservándose en el interior del material la estructura cristalográfica original. (2) Actualmente existen una gran cantidad de datos experimentales, obtenidos a partir de técnicas superficiales (UPS, ELS, LEED y AES) (138-144), así como cálculos teóricos de densidades de estados para superficies de semiconductores reconstruidas (145-150).

Una de las superficies mas investigadas es la cara (111) del Silicio (2) (142-147) (151-157), que dependiendo del modo de preparación de dicha superficie, se presenta en tres fases de reconstrucción diferentes: i) Estructura (1x1), estable solamente a temperaturas superiores a 1000°C, aunque puede estabilizarse a temperatura ambiente por enfriamiento rápido (158); ii) Superestructura metaestable (2x1); iii) superestructura (7x7), que es, a temperatura ambiente, la estructura termodinámicamente mas estable. Sin embargo, aunque se conocen las posibles estructuras reconstruidas de la superficie, las posiciones de los átomos son desconocidas (2, 157). En principio la geometría atómica de las superestructuras puede determinarse por LEED como un típico problema estructural; en la práctica los efectos de la dispersión múltiple, hacen que los cálculos de LEED sean inabordables, por lo que actualmente no existe un cálculo definitivo sino solamente posibles mo

delos estructurales (159, 160). No obstante, a partir de dichos modelos se puede obtener una densidad local teórica de estados superficiales que al ser comparada con los datos espectroscópicos, permite la elección del modelo estructural que mejor se ajuste a los datos experimentales.

Para la superestructura (7x7) de la superficie (111) del Silicio, existen actualmente dos modelos estructurales cualitativamente distintos. En uno de ellos, originalmente formulado por Lander y col. (157), se postula que en la superficie del cristal hay un 25% de vacantes dispuestas de tal manera que no existen vacantes vecinas próximas; la superestructura observada 7x7, puede obtenerse disponiendo las vacantes de diversas formas, que difieren en la ordenación de largo alcance, mientras que el orden local, hasta tres vecinos próximos a lo largo de la superficie, es el mismo que para la estructura 2x2.

El otro modelo (161)(162), asume que el plano de la superficie reconstruida está alabeado, como consecuencia del desplazamiento de la mitad de los átomos de la superficie hacia el interior del cristal, y de la otra mitad hacia el exterior del mismo.

Recientemente, se ha realizado un cálculo de la densidad de estados de la superestructura 7x7 (147), para tres modelos estructurales distintos: a) superficie ideal, b) superficie reconstruida uniformemente relajada y c) superficie con un 25% de vacantes (modelo de Lander). En este último caso los átomos de la primera capa se desplazan hacia dentro del cristal situandose casi coplanarmente con los átomos de la segunda, que también se han desplazado simétricamente hacia las posiciones de las vacantes, lo que origina que ninguna longitud de enla

ce se distorsione.

Por otra parte, una de las mayores controversias, en el momento actual, es la adsorción de Oxígeno a temperatura ambiente, en la superficie (111) del Silicio. Mientras que algunos autores explican sus resultados experimentales mediante una adsorción atómica del Oxígeno, otros lo hacen basándose en una adsorción molecular.

El apoyo a una adsorción en estado disociado se debe principalmente, a la similitud entre los espectros de pérdidas (ELS) del estado adsorbido y la molécula de SiO (163), así como a datos de fotoemisión (UPS y XPS) (164). No obstante, datos similares de fotoemisión (UPS) y de pérdidas (ELS), se han interpretado mediante un estado molecular (143), contribuyendo también a este último modelo medidas del nivel interno del Oxígeno 1s (XPS) y espectros de vibraciones superficiales (165).

Recientemente, se ha observado un nuevo estado de adsorción de Oxígeno en Si(111), para pequeñas dosis a bajas presiones  $10^{-8}$  -  $10^{-7}$  Torr (144), que hace desaparecer los estados superficiales situados en las proximidades del nivel de Fermi, y es distinto del normalmente observado para exposiciones de 1000 L a  $10^{-6}$  Torr. Dicho estado de adsorción, no origina corrimiento del nivel 2p del Silicio, y por tanto conlleva pequeñas transferencias de carga, ha sido interpretado como una adsorción molecular, con la implicación de que la adsorción de Oxígeno que produce corrimiento de los niveles internos del Silicio, es disociativa (142) Garner y col. sugieren además, que en algunos casos puede producirse una adsorción mezcla de Oxígeno molecular y disociado (144).

Por otra parte, se ha investigado la adsorción molecular del

Oxígeno, estableciéndose que dicho estado es energéticamente mas favorable, y que la quimisorción de un radical peróxido es consistente con los resultados experimentales, aunque no se calcula la densidad de estados electrónicos (148, 149).

Actualmente existe un cálculo de la densidad de estados para ambos tipos de quimisorción, atómica y molecular (136), lo que permite una comparación directa con las densidades de estados obtenidas experimentalmente, y la elección de uno de los modelos para la adsorción de Oxígeno.

A pesar de los trabajos realizados, no existen resultados experimentales de Auger cuantitativos sobre la adsorción de Oxígeno en la superficie de Silicio (111)  $7 \times 7$ , para recubrimientos inferiores a una monocapa.

En este capítulo nos proponemos el estudio, de la densidad de transición de la superficie de Si(111) con superestructura  $(7 \times 7)$ , y de los cambios detectados en dicha densidad para recubrimientos de Oxígeno inferiores a una monocapa.

Los recubrimientos estudiados, que se han determinado cuidadosamente con técnicas de Auger cuantitativo, corresponden a 0.2, 0.35 y 0.6 monocapas, es decir nos encontramos en los estados de adsorción e iniciales de oxidación. Como los espectros Auger  $L_{2,3}VV$ , a partir de los cuales se obtiene la densidad de transición, se encuentran entre 70 y 100 eV, los electrones Auger que contribuyen a dichas transiciones, tienen un recorrido libre medio del orden de 2 ó 3 monocapas lo que provee una información máxima de la superficie.

### V-2.- Preparación de la Muestra y Dosificación de Oxígeno

La muestra utilizada es un monocristal de Silicio (111) tipo p dopado con Boro  $10^{14}$  átomos  $\text{cm}^{-3}$  y resistividad  $12 \Omega \text{cm}$ . Primeramente se realizó una limpieza de la muestra en atmósfera, introduciéndola en un baño de  $\text{NO}_3\text{H}$  durante 10 minutos; a continuación se cambió a un baño de  $\text{FH}$  al 1% durante 1 minuto, lavándola finalmente con agua desionizada. Una vez introducida en el equipo experimental, y alcanzada una presión residual en el rango de  $10^{-10}$  Torr, se procedió a una limpieza "in situ" mediante ciclos de calentamiento y bombardeo iónico.

Se considera la superficie limpia cuando el diagrama LEED presenta la estructura (7x7) Fig. (33) y la contaminación de Carbono, se estima del orden de centésimas de monocapa. En la Fig. (32) se presenta el espectro Auger de la superficie de Si (111) 7x7, en la zona de energías comprendida entre 25 y 125 eV donde aparecen las transiciones Auger  $L_{1,2,3}^V$  y  $L_{2,3}^{VV}$ .

Una explicación detallada del procedimiento de dosificación de Oxígeno, así como del método utilizado para el cálculo del recubrimiento de Oxígeno, a partir de las intensidades de las transiciones Auger del Silicio y del Oxígeno, se encuentra en el (capítulo VI). Durante la exposición se han registrado de forma continua los espectros Auger, lo que origina un bombardeo de la muestra por el haz de electrones incidentes (2800 eV,  $10 \mu\text{A}$ ). Los espectros utilizados en la deconvolución corresponden a dosificaciones de la muestra a  $8 \times 10^{-9}$  y  $8 \times 10^{-8}$  Torr de presión de Oxígeno, dichos espectros, que se muestran en la Fig. (34), corresponden a recubrimientos de  $L = 0, 0.2, 0.35, 0.6$  monocapas de Oxígeno. El espectro  $L = 0$ , es el de la superficie limpia de Si (111) 7x7, los espectros  $L = 0.2$  y  $L = 0.35$  corresponden a un esta

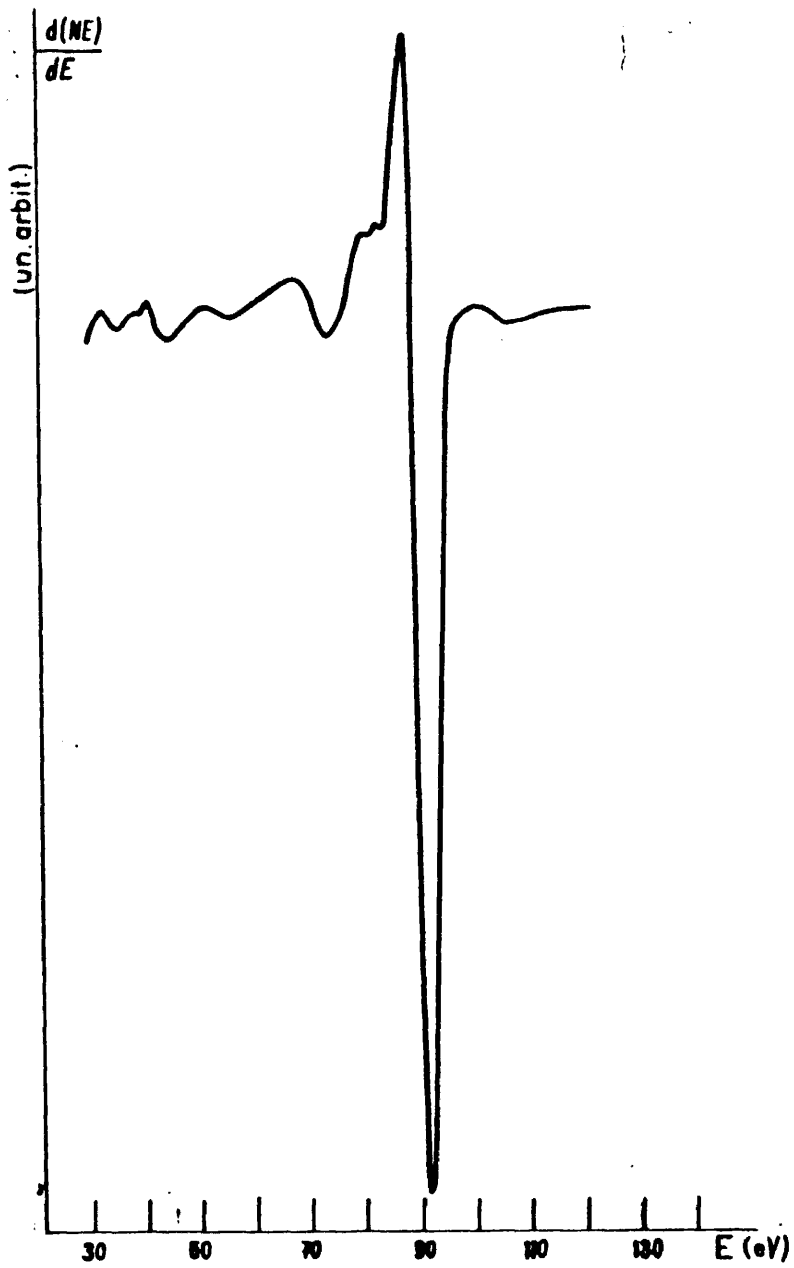


Fig. (32). Espectro Auger de Si(111) con estructura 7x7 en la zona de bajas energías donde se muestran las transiciones  $L_1$ ,  $L_{2,3}^V$  y  $L_{2,3}^{VV}$  de Si.

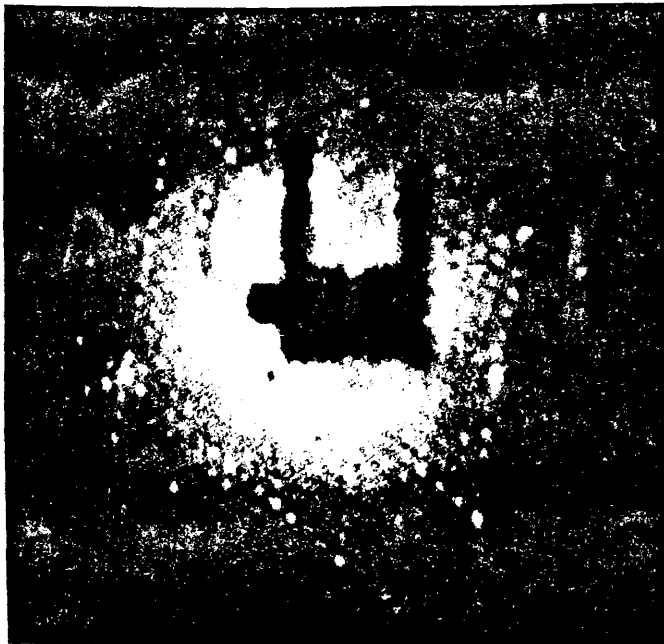


Fig. (33). Diagrama de difracción de electrones lentos de la superficie de Si (111) 7x7 ( $E = 78$  eV).

do inicial que llamaremos de preoxidación. En este estado, tal como se observa en la Fig. (34), el pico característico de 76 eV del  $\text{SiO}_2$  no está presente, lo que indica que aún no existen moléculas de  $\text{SiO}_2$ , encontrándose el Oxígeno en un estado de adsorción química, bien atómica o molecular. En este estado, el diagrama LEED sigue presentando la superestructura (7x7) aunque se observa un aumento del fondo en la pantalla. En el espectro de 0.6 monocapas aparece el pico de 76 eV, lo que indica una mezcla en la superficie de moléculas de  $\text{SiO}_2$  y Oxígeno adsorbido. El incremento en la cantidad de  $\text{SiO}_2$  conduce a un amortiguamiento progresivo del diagrama LEED, hasta que finalmente es inobservable, por tanto, el  $\text{SiO}_2$  es amorfo.

Debido a la complejidad de los estados electrónicos para dicha superficie estos espectros no pueden interpretarse de forma directa, por lo que se ha realizado la autodeconvolución de los espectros  $L_{2,3}$  VV.

El origen de energías se ha fijado en todos los casos en 95 eV, primer punto que tiene un valor significativo en la señal Auger del Si (111) 7x7. Aunque pueden efectuarse cálculos de la posición del nivel de Fermi, tal como se realiza en este trabajo para los óxidos de Aluminio y Silicio, estos valores se obtienen solamente con una aproximación de 1 ó 2 eV. Por esta razón y con objeto de comparar las densidades de transición Auger obtenidas con los resultados teóricos (147), el origen de la banda de valencia ( $E_v = 0$ ) se ha fijado arbitrariamente a -2 eV del origen de energías en el espectro Auger derivado.

Todos los espectros Auger fueron registrados en las mismas condiciones, a fin de comparar las intensidades de los picos de la curva de autodeconvolución obtenida en cada caso.

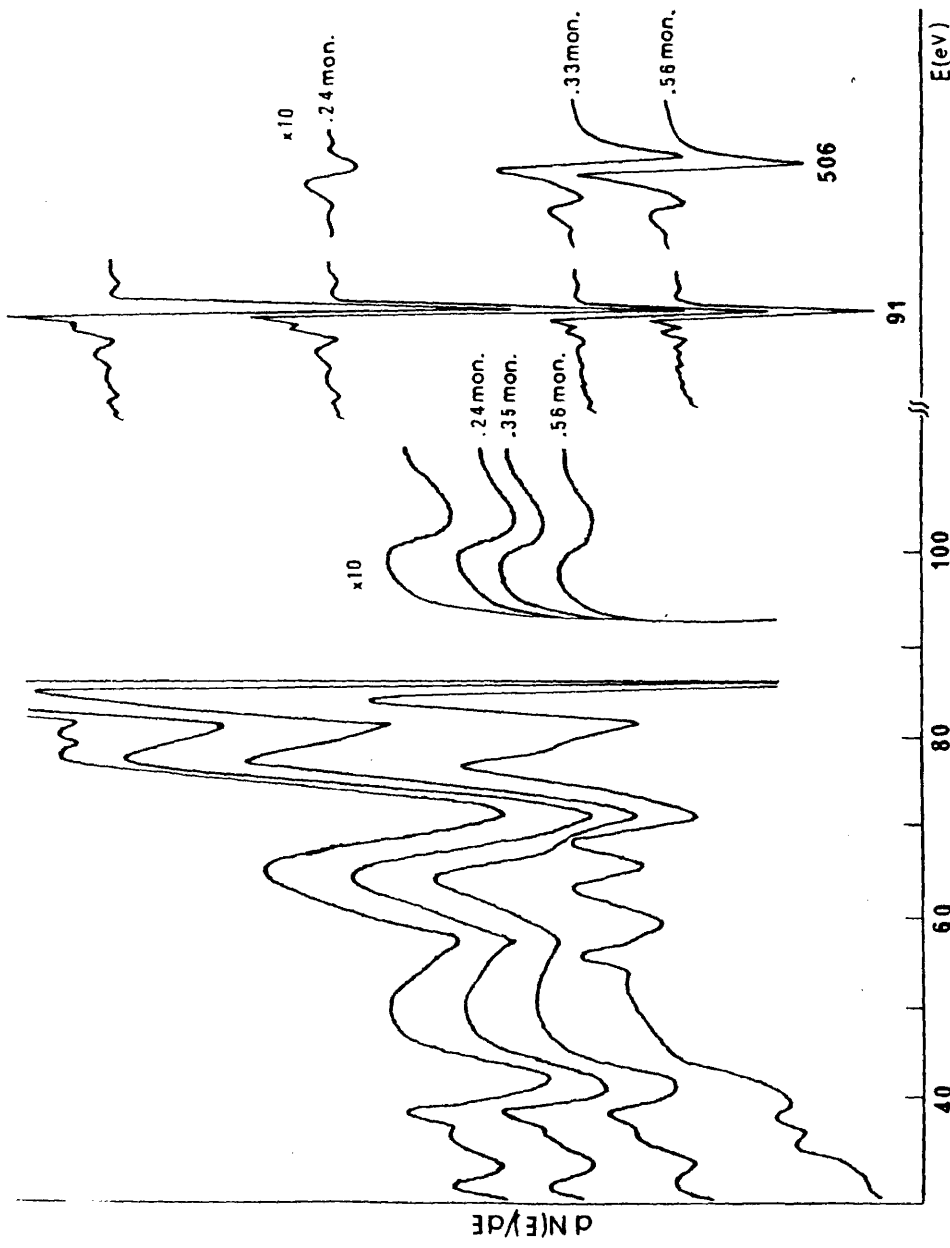


Fig. (34). Espectros Auger en la región de bajas energías obtenidos para el monocristal de Si (111) y recubrimientos de Oxígeno de 0.24, 0.35 y 0.56 monocapas. En la parte derecha de la fig. se han representado las transiciones  $L_{2,3}VV$  del Si y KLL del Oxígeno para dichos recubrimientos.

### V-3.- Densidades de Transición Auger

#### V-3.1.- Silicio (111) 7x7

En la Fig. (35) se muestra la densidad de transición obtenida a partir de la transición Auger  $L_{2,3}^{VV}$  del Si (111) con estructura 7x7, incluyéndose también los resultados de UPS (2) y la densidad de estados calculada teóricamente para el modelo de vacantes superficiales (147). Las posiciones energéticas de los picos se exponen en la tabla IV.

Los dos primeros picos que se muestran en el espectro, corresponden a estados superficiales intrínsecos, de acuerdo con el modelo teórico. El primer pico, que aparece a energías menores que el borde superior de la banda de valencia, se identifica en la teoría de Pandey (147) con los enlaces sin saturar dirigidos perpendicularmente a la superficie. Mientras que, el segundo pico más energético, corresponde a los enlaces sin saturar en la segunda capa, casi paralelos a la superficie y que están dirigidos hacia las posiciones de las vacantes. La posición energética de ambos estados superficiales y del resto de los máximos, obtenida por nosotros, concuerda muy bien con los valores teóricamente calculados con el modelo de vacantes (tabla IV).

Otro hecho importante que apoya dicho modelo para la superficie reconstruida del Silicio, es la aparición del pico correspondiente a los enlaces sin saturar dirigidos casi paralelamente a la superficie, que no está presente en los modelos de superficie ideal y superficie relajada (147).

Ambos picos son las contribuciones de los estados superficiales a la densidad de transición, mientras que el resto corresponde a

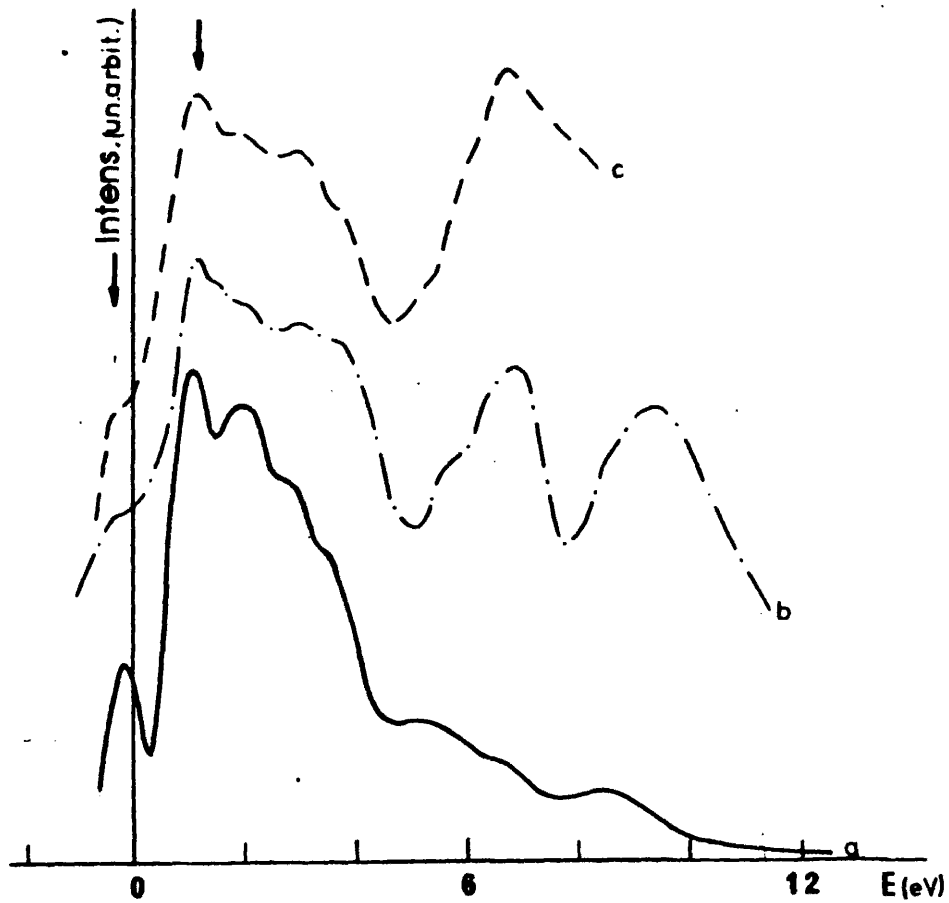


Fig. (35). Densidad de transición obtenida por autodeconvolución del espectro Auger  $L_{2,3}VV$  de Si(111) 7x7 (curva a). Espectro de fotoemisión UPS (2) (curva b). Densidad de estados teórica para el modelo de un 25% de vacantes superficiales (147) (curva c).

TABLA IV

Comparación entre las posiciones de los picos de la densidad de estados de la superficie de Si(111) (7x7).

| TEORICA (147) | UPS (2) | AES (L <sub>2,3</sub> VV) |
|---------------|---------|---------------------------|
| -0.45         | -0.3    | -0.3                      |
| 1.2           | 1       | 1                         |
| 2             | 2.1     | 2                         |
| 3             | 3       | 2.7 inf.                  |
| 3.8           | 3.7     | 3.7 inf.                  |
| 5.5 inf.      | 6 inf.  | 5.5                       |
| 6.5           | 6.5     | 6.5                       |
| 9.5           | -       | 8.7                       |

inf. no existe máximo, solamente una pequeña inflexión.

- no aparece el pico correspondiente

la contribución clásica de los estados de volúmen (34).

Los resultados obtenidos, son una confirmación del modelo de vacantes y prueban la eficiencia de la espectroscopía Auger (AES) en el estudio de los estados superficiales. En la bibliografía consultada, no se han encontrado estudios de estados superficiales, cuya contribución no es directamente observable en los espectros Auger derivados, por lo que es la primera vez que se realiza un estudio semejante. Existe un trabajo en que se estudian los estados superficiales del Wolframio, pero directamente en el espectro Auger derivado (166).

La eficiencia de AES para el estudio de estados superficiales no puede, a priori, extenderse a otros materiales, donde pueden presentarse transiciones cuasi-atómicas y rangos de energías diferentes.

V-3.2.- Estados de Preoxidación. Recubrimientos de Oxígeno de 0.2 y 0.35 monocapas

En la Fig. (36) se muestran los espectros Auger autodeconvolucionados de la superficie de Si (111) con recubrimientos de Oxígeno de 0.24 y 0.35 monocapas, ambos espectros, son característicos del estado de preoxidación anterior a la formación de óxido. También se incluyen en la figura, la curva autodeconvolucionada del Silicio limpio, obtenida en el apartado anterior y la densidad de estados teórica obtenida para adsorción de Oxígeno molecular (136).

A medida que aumenta el recubrimiento de Oxígeno el comportamiento de la densidad de transición es el siguiente:

- i) Un amortiguamiento general de todo el espectro, como consecuencia de la disminución de la intensidad Auger con el recubrimiento (22).

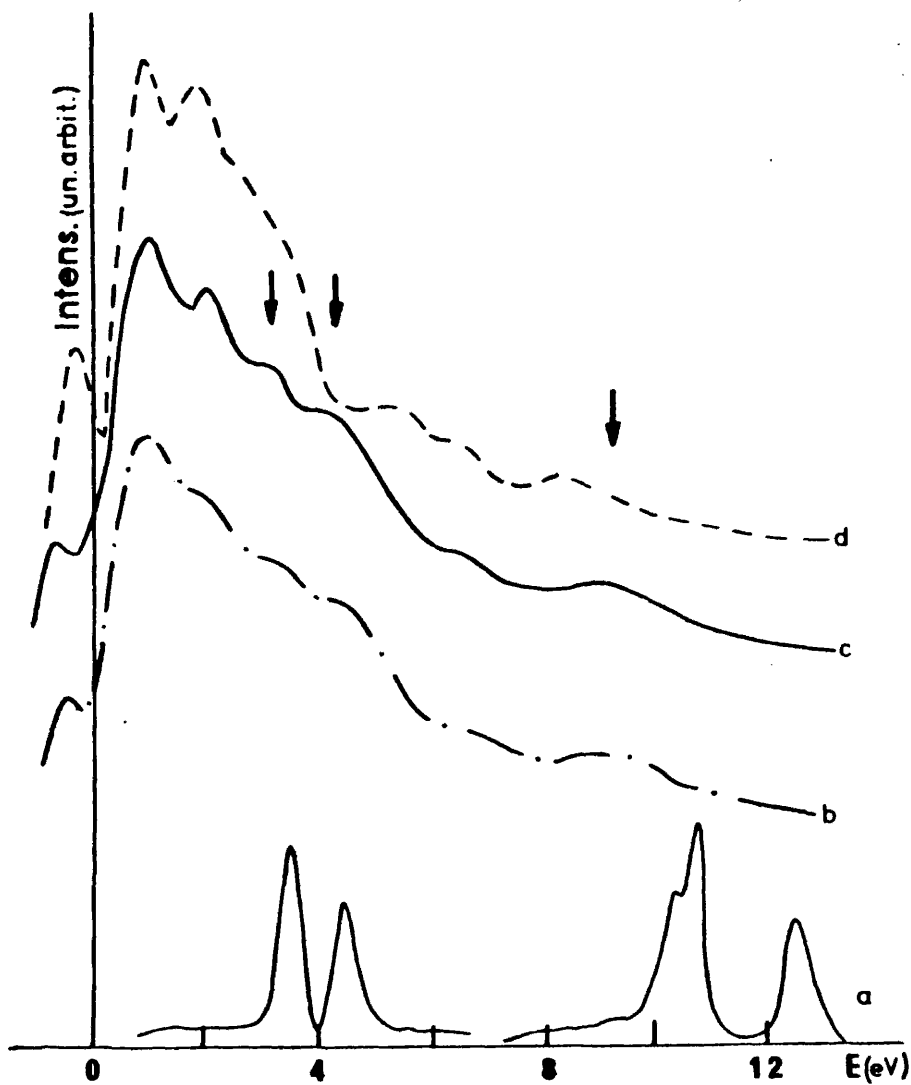


Fig. (36). Densidades de transición obtenidas por autodeconvolución de los espectros Auger  $L_{2,3}VV$  de Si correspondientes a: monocristal de Si(111)  $7 \times 7$  (curva d), 0.24 monocapas (curva c) y 0.35 monocapas (curva b) de Oxígeno adsorbido en Si(111)  $7 \times 7$ . Densidad de estados teórica de una monocapa de Oxígeno molecular adsorbido en Si(111).

- ii) Una disminución de la intensidad del primer pico de la densidad de transición, que corresponde a una destrucción de los enlaces sin saturar perpendiculares a la superficie. Lógicamente esto indica los lugares de adsorción del Oxígeno quimisorbido.
- iii) Permanencia del pico correspondiente a los enlaces dirigidos hacia las vacantes, lo que indica, que las vacantes no son posiciones preferentes para la adsorción en el estado de preoxidación.
- iv) Aparición de dos sub-bandas, una en torno a 4 eV con un desdoblamiento en dos picos (3.5 y 4.2 eV) y otra en torno a 10 eV.

La sub-banda observada experimentalmente a 4 eV, con desdoblamiento en dos picos, puede asociarse a la pequeña estructura que aparece en los datos de UPS en torno a dicha energía (144).

El cálculo de bandas correspondiente al modelo de adsorción de una monocapa de Oxígeno molecular, con el eje de la molécula paralelo a la superficie de Si(111) (136), presenta picos en torno a 4.5 y 12.5 eV con carácter  $P_z$  y a 3.5, 10.3 y 10.8 eV con carácter  $P_x$ ,  $P_y$  Fig. (36). Las sub-bandas a 4 y 10 eV corresponden a orbitales moleculares del Oxígeno, característicos de la molécula de  $O_2$ , que se desdoblan y desplazan ligeramente cuando las moléculas forman una monocapa, y el pico de 12.5 eV aparece solamente cuando se considera la interacción con el sustrato de Si, es decir cuando existe transferencia de carga entre los niveles electrónicos del Oxígeno y del Silicio; y la distancia Si-O es la de la molécula de  $SiO_2$ . Pequeños corrimientos de los picos de origen molecular pueden producirse, si el eje del Oxígeno no es completamente paralelo a la superficie de Si(111) o la monocapa de Oxígeno no está completa. Mientras que, el modelo de adsorción disocia

tiva se caracteriza por la aparición de picos en torno a 8 eV (136).

El acuerdo existente entre los máximos de la densidad de transición obtenida, a excepción del pico de 12.5 eV, y la densidad de estados para una monocapa de Oxígeno molecular adsorbido, nos permite determinar el Oxígeno molecular como fase adsorbida; el enlace de la molécula de Oxígeno con la superficie no supone transferencia de carga, a excepción de la proveniente de los enlaces no saturados perpendiculares a la superficie.

#### V-3.3.- Estados Iniciales de Oxidación - Recubrimiento de 0.6 Monocapas de Oxígeno

La autodeconvolución se ha realizado para un recubrimiento de 0.6 monocapas de Oxígeno, ya que para recubrimientos mayores no es posible, debido a que el espectro Auger experimental representa una suma de la deconvolución de las bandas de valencia del Silicio con Oxígeno adsorbido y del SiO<sub>2</sub>, una separación de ambas contribuciones es inabordable.

En la Fig. (37) se muestra la densidad de transición obtenida para dicho recubrimiento, incluyéndose también la de 0.24 monocapas de Oxígeno adsorbido en estado molecular.

Las variaciones más características observadas son:

- i) Drástico amortiguamiento del pico de 1 eV correspondiente a los enlaces entre vacantes.
- ii) Se mantienen los estados de preoxidación
- iii) Aparición de un nuevo pico a 5.6 eV.

La amortiguación del pico de 1 eV sugiere, que al producirse

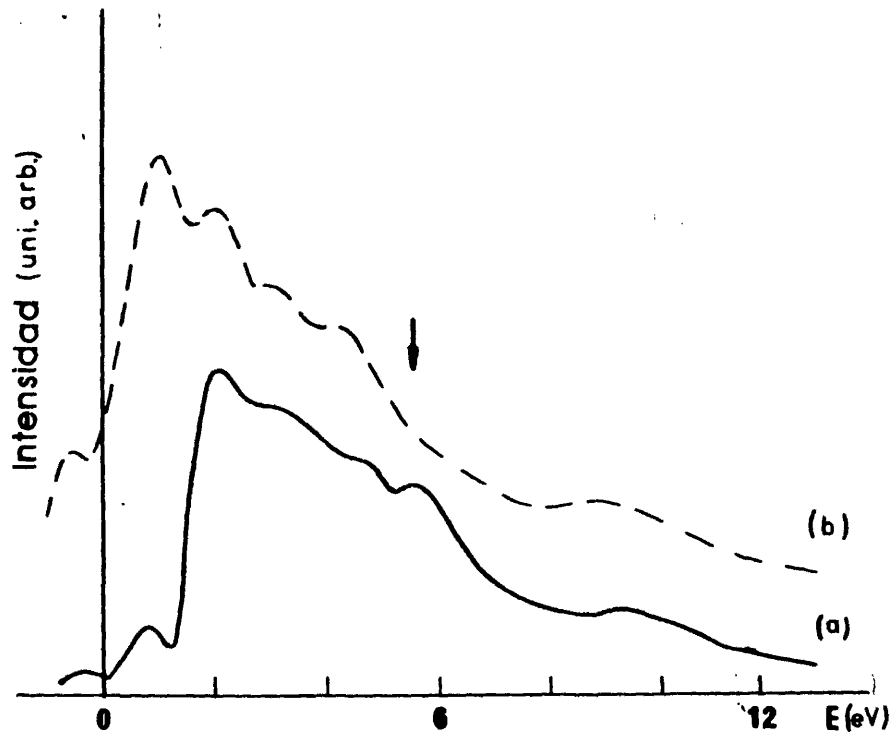


Fig. (37). Densidades de transición obtenidas por autodeconvolución de la transición Auger  $L_{2,3}VV$  de Si correspondientes a un estado inicial de formación de óxido equivalente a 0.6 monocapas de Oxígeno en la superficie (curva a) y a 0.24 monocapas de Oxígeno molecular adsorbido.

el óxido, desaparecen las vacantes superficiales, y se origina una re construcción de la primera capa del cristal. No obstante, aunque la formación de óxido pudiera hacerse a costa de los Oxígenos previamente quimisorbidos en forma molecular, el mantenimiento de los estados de preoxidación implica, que los Oxígenos que siguen llegando a la superficie se adsorben en dicho estado. En el capítulo VI se expone un mecanismo pausable de la formación de óxido.

Los primeros estados de oxidación, están caracterizados por la aparición de un pico a 5.6 eV, cuya posición energética permite asociarlo con una transición interatómica entre los niveles  $P_x$  o  $P_y$  del Oxígeno enlazado formando una molécula de  $SiO_2$ , y el nivel  $2p$  del átomo de Silicio libre. Esta transición interatómica, también se ha observado en la deconvolución del espectro Auger del  $SiO_2$  (capítulo VII).

La posición del pico de 5.6 eV coincide, con los observados con UPS a 6 eV ( $E_F = 0$ ) (141) y a 11.8 ( $E_{vac} = 0$ ) (143). Por tanto, este pico puede atribuirse a la parte superior de la banda de valencia del  $SiO_2$ , aunque podría esperarse un corrimiento de dicho pico  $\approx 1$  eV (142) para recubrimientos mayores de óxido. Este corrimiento sería debido a la diferente estructura de la molécula de  $SiO_2$ ; mientras que para los estados iniciales la estructura del  $SiO_2$  sería análoga a la de la  $\beta$ -cristobalita (el enlace Si-O-Si forma un ángulo de  $180^\circ$ ), para recubrimientos mayores la estructura es amorfa (valor promedio del ángulo Si-O-Si  $144^\circ$ ), originando la diferencia entre ambas estructuras, pequeños corrimientos de los picos en la densidad de estados.

Pensamos que la polémica existente sobre el estado de preoxidación se ha debido en gran parte, a la falta de conocimiento sobre la

existencia o no de óxido en la superficie, hecho por otra parte fácilmente observable con AES.

En la mayoría de los trabajos el pico en torno a 6 eV, solamente detectable en nuestros experimentos cuando existe  $\text{SiO}_2$ , se incluye en los estados de preoxidación, basándose en la hipótesis de que el óxido empieza a formarse para recubrimientos superiores a una monocapa, como se deduce en este trabajo, la formación de óxido empieza para recubrimientos superiores a 1/3 de monocapa.

## CAPITULO VI

### CRECIMIENTO DE SiO<sub>2</sub> ACTIVADO POR BOMBARDEO ELECTRONICO

#### VI-1.- Formación de Oxidos (SiO<sub>2</sub>)

La oxidación de monocristales de Silicio para formar una capa pasiva de protección de óxido ó para la obtención de elementos MOS, es uno de los procesos más importantes en la industria de semiconductores, por lo que ha sido objeto de numerosos estudios. La mayoría de los trabajos se refieren a capas de SiO<sub>2</sub> crecidas térmicamente, cuyos espesores son superiores a 100 Å y usualmente del orden de 1000 Å (167). Apenas existen resultados experimentales para capas muy delgadas de óxido del orden de decenas de Angstroms, J.F. Wager y Wilmsen (168) estudian el crecimiento térmico de óxido de Si con espesores comprendidos entre 10-40 Å y Raider y col. (169) al realizar oxidación a temperatura ambiente y presión atmosférica, obtienen espesores del orden de decenas de monocapas observando un aumento del espesor al incidir luz ultravioleta durante el proceso de crecimiento.

En este capítulo nos hemos propuesto el estudio del crecimiento de óxido a temperatura ambiente activado por bombardeo electrónico, en un monocristal de Si(111), expuesto a una atmósfera de Oxígeno controlable en el rango de 10<sup>-8</sup> a 10<sup>-5</sup> Torr.

La formación de capas de óxido al exponer un semiconductor o metal a una atmósfera de Oxígeno se realiza a través de una serie de estadios intermedios que pueden esquematizarse de la forma siguiente:

- 1) Adsorción física de las moléculas de Oxígeno, el enlace es debido a fuerzas de Van der Waals entre el Oxígeno y el substrato.

- 2) Enlace químico, en este proceso se produce normalmente disociación de las moléculas de Oxígeno.
- 3) Formación inicial del Óxido. Existen varios mecanismos pausibles pa ra la formación de una capa de Óxido.
  - i) Sustitución de átomos del sustrato por átomos de Oxígeno, originando una capa de Óxido cristalina ó amorfa.
  - ii) Difusión del Oxígeno en el metal con formación de núcleos de Óxido, estos núcleos van creciendo lateralmente hasta formar un Óxido continuo.
  - iii) A partir de una capa de Oxígeno quimisorbido se origina una capa uniforme de Óxido.
- 4) Una vez formada sobre la superficie del sustrato una capa de Óxido coherente, en el sentido de que carezca de poros, la reacción química posterior requiere la difusión del semiconductor (metal) u Oxíge no a través de la capa de Óxido.

Siguiendo este esquema de formación de Óxido, la velocidad de crecimiento es una función dependiente del tiempo, debiendo ser rápida al principio y decreciendo paulatinamente cuando el espesor de Óxido aumenta.

Diversas teorías se han desarrollado para intentar explicar las curvas de crecimiento obtenidas experimentalmente; todas ellas se basan en el transporte de iones positivos y negativos a través del óxi do, diferenciándose unas de otras por el mecanismo de transporte utili zado para las cargas que intervienen en el proceso de oxidación, pudien do aplicarse cada una de ellas para dominios de espesores diferentes. En la zona de espesores gruesos, de miles de Angstroms, los modelos pro-

puestos se basan en la difusión del agente oxidante (iones  $O^-$ ,  $O_2^-$  y  $O_2^{=}$ ) (170) producida por el gradiente de concentración existente a lo largo del espesor (171-173). Mientras que en la región de espesores pequeños, de decenas de Anstrongs, el principal mecanismo de transporte electrónico es el de efecto tunel, y el transporte iónico es debido a una difusión no lineal activada por un campo eléctrico.

La actual formulación, utilizada en este trabajo se basa en el modelo propuesto por Fromhold y Cook (174) que representa una síntesis de las ideas de Cabrera y Mott (175) con la condición de corrientes acopladas introducida por Wagner (176). Las ideas básicas del modelo son las siguientes:

- La temperatura es considerada suficientemente baja y el espesor del óxido pequeño de forma que el transporte de electrones del metal al óxido sea debido principalmente a efecto tunel.
- Los iones migran en el óxido, bien por intersticiales ó vacantes bajo la acción de un campo eléctrico fuerte.

Mientras que para Cabrera y Mott este campo eléctrico es debido al potencial de Mott,  $V_M$  a través del óxido, (potencial de contacto originado por la diferencia entre el nivel de Fermi del sustrato y el nivel del Oxígeno) para Fromhold y Cook se debe al potencial cinético  $V_J$ , el que se determina, con la condición de acoplamiento de corrientes. Esta condición puede expresarse de la siguiente forma: "Los campos que aparecen en el óxido son tales que hacen que el transporte neto de carga en cada instante sea cero"

$$\sum_s z_s e J_s = 0 \quad (VI-1)$$

el  $\sum$  se extiende a todas las especies que se difunden a través del óxido.

$z_s$  e - carga efectiva de las partículas  $s$

$J_s$  - corriente de difusión de la especie  $s$

Para justificar la utilización de dicha condición se han propuesto distintos argumentos, siguiendo a Wagner (176) el crecimiento de un óxido estequiométrico requiere que la razón entre el número de cargas positivas y negativas que viajan a través del óxido sea una cantidad estequiométrica; Fromhold y Cook prefieren argüir (174) que la situación de transporte de carga cero es intrínsecamente estable, ya que entonces el campo no cambia por efecto de las corrientes de partículas. Al potencial necesario para satisfacer la condición cinética se denomina potencial cinético.

El comportamiento de los potenciales cinéticos obtenidos a partir de esta condición y las correspondientes leyes de crecimiento en el modelo de Fromhold y Cook, se ven claramente en la Fig. (38) donde se han representado el potencial cinético  $V_K$  y el espesor del óxido en función del tiempo, para diferentes valores del potencial de Mott  $V_M$  (174).

Hay una primera etapa en que la ley de crecimiento sigue la forma de Cabrera-Mott, permaneciendo  $V_K$  constante e igual a  $V_M$ , mientras que en la etapa posterior hay una dependencia casi logarítmica del espesor con el tiempo y  $V_K$  disminuye en magnitud. La transición entre las dos leyes de crecimiento ocurre entre 20-30 Å, casi independientemente del valor de  $V_M$  y va acompañada de un cambio de signo del potencial existente a través del óxido. No existe comprobación experi

mental de esta teoría para espesores pequeños del orden de decenas de Å.

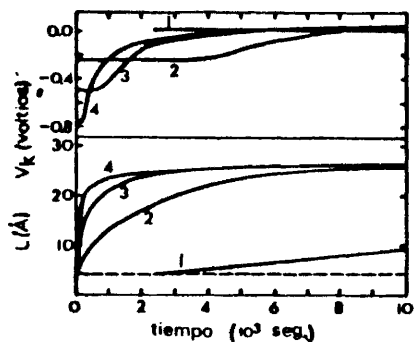


Fig. (38). Espesor de la capa de óxido  $L(t)$  y potencial cinético  $V_K$  en función del tiempo, para diversos valores del potencial de Mott. Curvas 1-4,  $V_M = 0.00, -0.25, -0.50$  y  $-0.75$  V respectivamente.

#### VI-2.- Dosificación del Oxígeno, Influencia del Procedimiento de Dosificación en los Espectros Auger

El proceso de oxidación se realizó exponiendo el monocristal de Si(111) 7x7 limpio a presión de Oxígeno introducido en el sistema a través de la válvula de fugas; en todas las exposiciones y durante todo el tiempo de dosificación se midió la presión de Oxígeno con un manómetro Bayard-Alpert.

Se realizaron tres procedimientos de exposición diferentes:

En el primero, la muestra es sometida a rangos crecientes de presión de Oxígeno desde  $8 \times 10^{-9}$  Torr a  $8 \times 10^{-5}$  Torr; durante todo el tiempo que dura la exposición se van registrando de forma continua espectros Auger, lo que hace que la muestra sea continuamente bombardeada

da con un haz de electrones de 2800 eV de energía y  $10 \mu\text{A}$  de intensidad.

En el segundo, se introduce Oxígeno a una presión de  $1 \times 10^{-5}$  Torr, bombardeando simultáneamente con el cañón de electrones en igualdad de condiciones que en el procedimiento anterior ( $10 \mu\text{A} - 2800 \text{ eV}$ ).

El tercero se realiza en las mismas condiciones que el segundo manteniendo el cañón de electrones apagado durante toda la exposición; una vez bombeado el Oxígeno del sistema, se procede a la medida del espectro Auger.

Todos los espectros Auger se han registrado en el modo derivado  $dN(E)/dE$  con las mismas condiciones; haz incidente 2800 eV y  $10 \mu\text{A}$ , voltaje de modulación 1 V pico a pico, voltaje del fotomultiplicador 1800 V y tiempo de barrido cinco minutos.

Se observó que los distintos procedimientos empleados originan distintos estados finales de oxidación. En el primero, se alcanzan valores de saturación de las señales Auger de Oxígeno, 506 eV, transición  $K L_{2,3} L_{2,3}$ , y de óxido, 76 eV transición  $L_{2,3} VV$  del Si enlazado formando una molécula de óxido, distintos para valores de presión crecientes. En la Fig. (39) se muestran los espectros Auger obtenidos al final de cada rango de presión de Oxígeno, curvas a-e, corresponden a  $8 \times 10^{-9}$ ,  $8 \times 10^{-8}$ , ...,  $8 \times 10^{-5}$  Torr. La Fig. (40) muestra el espectro Auger obtenido al final de la dosificación por el tercer procedimiento, comparándolo con el espectro de Si puro, Fig. (32), los picos que aparecen son los mismos, aunque amortiguados por el Oxígeno adsorbido, a excepción de un pequeño pico a 76 eV correspondiente a  $\text{SiO}_2$ . En la Fig. (41) se presentan los espectros Auger obtenidos por el procedimiento 2, la

curva (a) es análoga a la representada en la Fig. (40) y se obtuvo inmediatamente después de conectar el cañón de electrones; el momento de conexión del cañón se toma como origen de tiempos, entre dicho instante y el comienzo de la dosificación han pasado 4 minutos durante los cuales se ha adsorbido una capa de Oxígeno; la curva (b) es el espectro obtenido al final de la dosificación, igual que en la curva (e) de la Fig. (39) el espectro Auger es el típico del  $\text{SiO}_2$  aunque permanece un pico a 89 eV que se ha asociado a Si limpio. Una vez finalizada la experiencia, si se realiza una medida del espectro Auger en otro punto de la muestra que no haya estado sometido al cañón de electrones, el espectro obtenido es análogo al de la Fig. (40).

La ausencia del pico característico para el  $\text{SiO}_2$  en la Fig. (40) indica claramente que el Oxígeno no se encuentra en forma de  $\text{SiO}_2$ , si no en un estado de adsorción; como la única variación entre los procedimientos 1 y 2 con el 3 es la incidencia del haz de electrones, llegamos a la conclusión de que la oxidación se realiza activada por el bombardeo electrónico, esta activación no puede fácilmente atribuirse a un incremento local de la temperatura; cálculos elementales muestran que el incremento de temperatura crece linealmente con la potencia, al ser ésta pequeña, del orden de  $10^{-2}$  W, el incremento de temperaturas no puede ser nunca del orden de 600 ó 700°C necesario para producir algún tipo de difusión térmica. Otros autores, también han puesto de manifiesto que el bombardeo electrónico causa una conversión del estado inicial de Oxígeno adsorbido en la superficie de Si(111), aunque no especifican el tipo de transformación que se produce (143)(144); así mismo, se ha observado una oxidación estimulada por fotones (169). Debido a la posición del manómetro Bayard-Alpert algunos electrones pueden incidir en

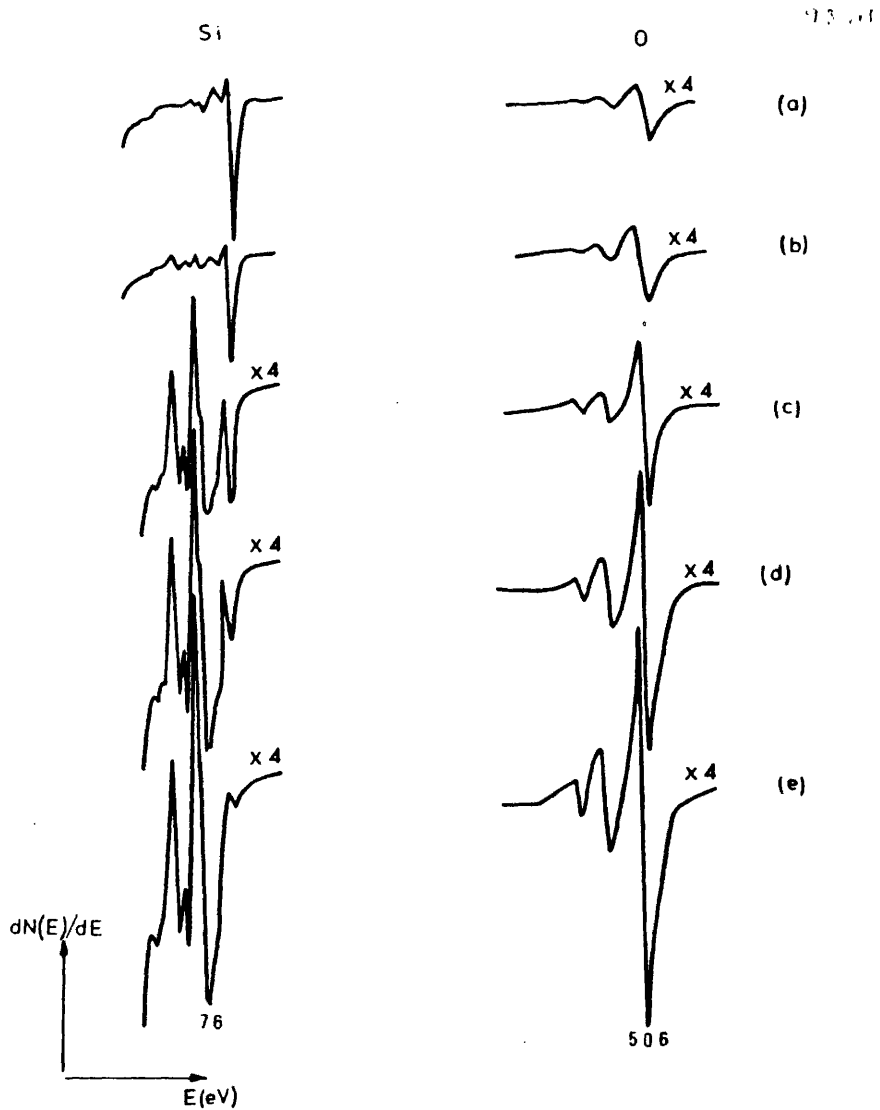


Fig. (39). Espectros Auger obtenidos al final de las exposiciones a  $8 \times 10^{-9}$ ,  $8 \times 10^{-8}$  ....  $8 \times 10^{-5}$  Torr (curvas a, b ... e), realizadas por el procedimiento 1. Se han representado las transiciones  $L_{2,3}VV$  del Si, pico de 76 eV, y KLL del Oxígeno, pico de 506 eV.

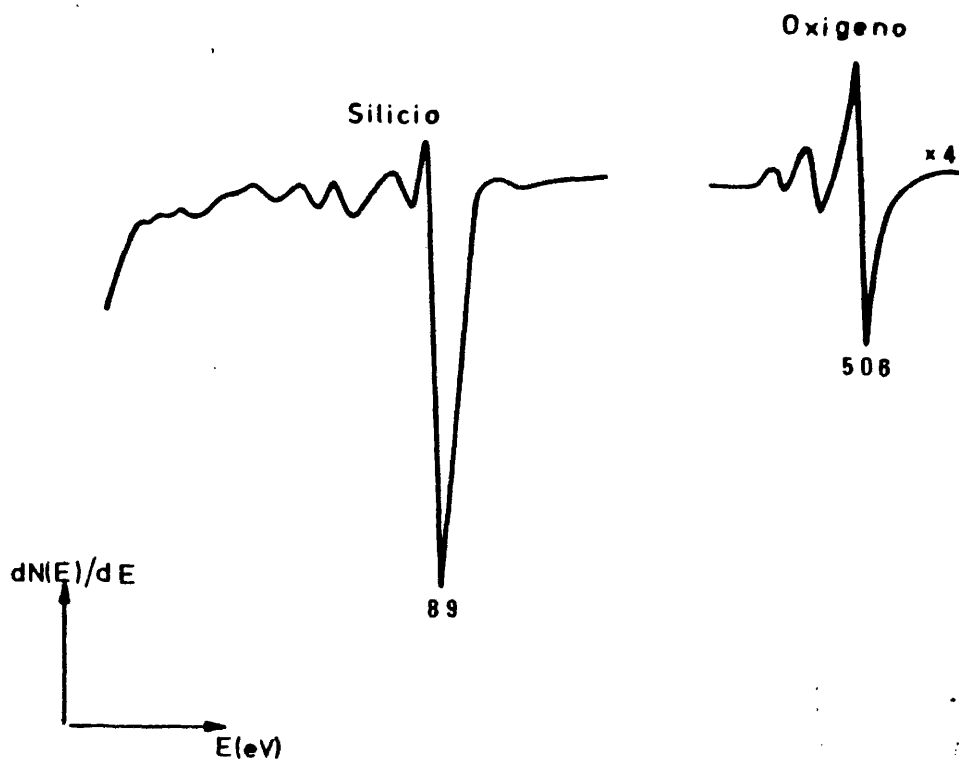


Fig. (40). Espectro Auger obtenido al final de la dosificación a  $1 \times 10^{-5}$  Torr realizada por el procedimiento 3. El pico de 89 eV corresponde a la transición  $L_{2,3}VV$  del Si y el de 506 eV a la transición KLL del Oxígeno.

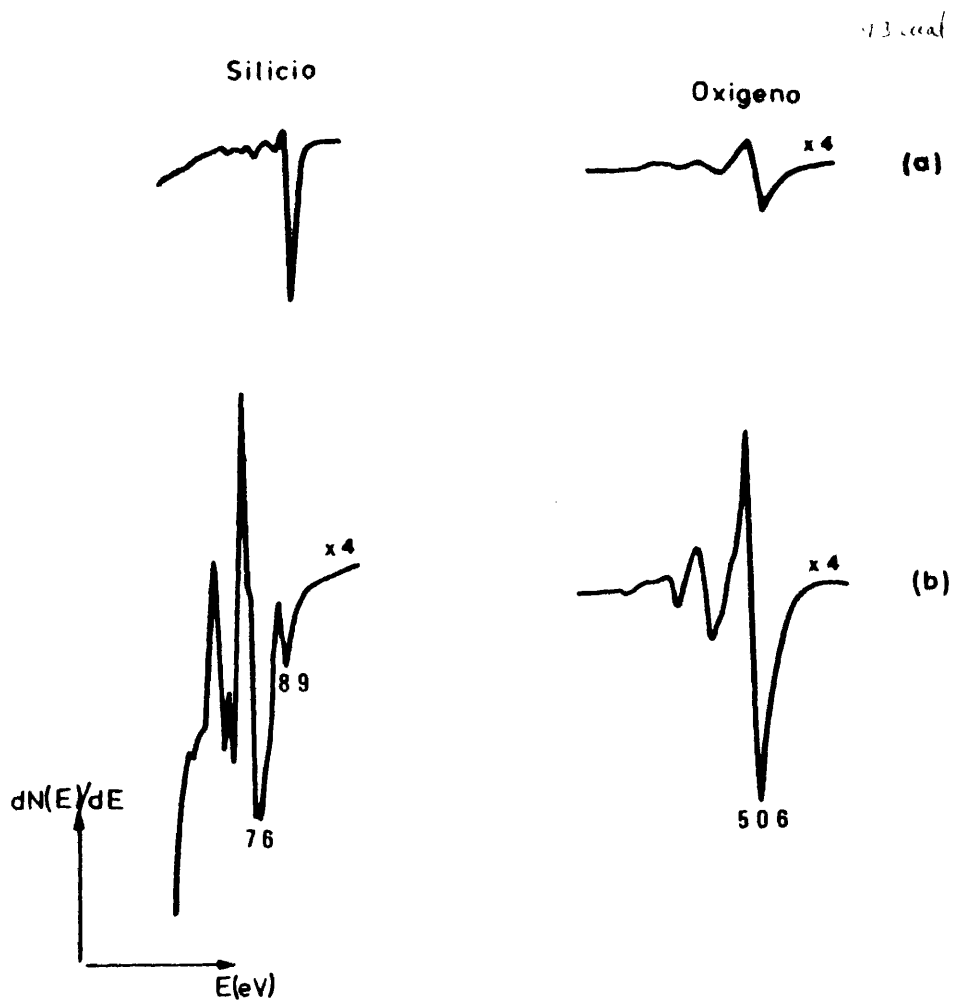


Fig. (41). Espectros Auger obtenidos por el procedimiento 2, inmediatamente después de conectar el cañón de electrones (curva a) y al final de la dosificación (curva b). Los picos de 76 y 89 eV corresponden a la transición  $L_{2,3}VV$  del Si y el pico de 506 eV a la transición KLL del Oxígeno.

la muestra lo que explicaría las pequeñas trazas de óxido observadas en la Fig. (40).

Otro hecho importante que se deduce del análisis de las Figs. (39) (41), es que los rendimientos de óxidos son distintos para distintas presiones, produciéndose una oxidación progresiva del sustrato para valores de presión crecientes.

#### VI-3.- Variación de la Intensidad de las Señales Auger del Si y del SiO<sub>2</sub> con el Recubrimiento de Oxígeno

El primer hecho observado experimentalmente es, que la intensidad de la transición Auger L<sub>2,3</sub>VV del Si(111) con estructura (7x7) no es completamente reproducible de unas experiencias a otras, variaciones de contaminación de Carbono en el límite anteriormente expuesto de centésimas de monocapa, originan variaciones considerables de intensidad del orden del 20 al 30%, aunque se mantiene la forma de los espectros de las transiciones L<sub>1</sub>L<sub>2,3</sub>V y L<sub>2,3</sub>VV. Esta fuerte variación de la intensidad Auger no puede asociarse a los cambios de contaminación observados, del orden de centésimas de monocapas, sino que es debido a un efecto de irreproducibilidad de la superficie, pudiendo interpretarse este efecto, como se puede deducir del capítulo V, a variaciones de la densidad de estados superficiales de la banda de valencia, asociadas a alteraciones de la densidad de vacantes.

Ya que el comportamiento de la intensidad Auger del Si y del SiO<sub>2</sub> con el recubrimiento de Oxígeno es independiente del procedimiento de dosificación utilizado siempre que se realicen las dosificaciones con las mismas condiciones del haz incidente (energía e intensidad), se eligió para representar dicha dependencia una de las experien

cias realizadas por el procedimiento 2.

En la Fig. (42) se representa la variación de la intensidad Auger de la transición  $L_{2,3}VV$  del Si,  $I_{Si}$  en función de la intensidad de la transición  $KL_{2,3}L_{2,3}$  del Oxígeno  $I_O$  (puntos-valores experimentales); como se puede observar hay dos zonas bien diferenciadas, una para  $I_O$  inferiores a  $\approx 0.7$  u.a. donde el amortiguamiento es muy rápido y otra para  $I_O$  superiores, en el que es más lento. En la Fig. (43) se muestra la variación de la intensidad del pico de 76 eV del  $SiO_2$  (originado por una transición entre el nivel  $L_{2,3}$  del átomo de Si enlazado al Oxígeno y dos veces la banda de valencia del óxido) en función de  $I_O$ , la señal de  $SiO_2$  no aparece hasta que la intensidad de Oxígeno es  $\approx 0.3$  u.a.;  $I_{Si}$ ,  $I_O$  e  $I_{SiO_2}$  se expresan en unidades arbitrarias, ya que se han normalizado con la intensidad de electrones incidentes.

Al final de la experiencia se alcanza un valor máximo de saturación de las señales  $I_{SiO_2}$  e  $I_O$  y análogamente, un mínimo de  $I_{Si}$ ; aunque continúe la dosificación, en tiempos del mismo orden de magnitud, estos valores no se sobrepasan.

#### VI-4.- Calibración de la Señal Auger en Monocapas

En los últimos diez años, la espectroscopía Auger ha sido muy utilizada como técnica cuantitativa; el principio físico de la técnica es el crecimiento exponencial de la probabilidad de escape de los electrones con la distancia a la superficie.

La técnica de medida de espesores, utilizada en este trabajo para la determinación de la cantidad de óxido de Silicio crecido en el monocristal de Si(111), ha sido anteriormente desarrollada (22) (177) (178) y permite una calibración de la señal Auger en monocapas.

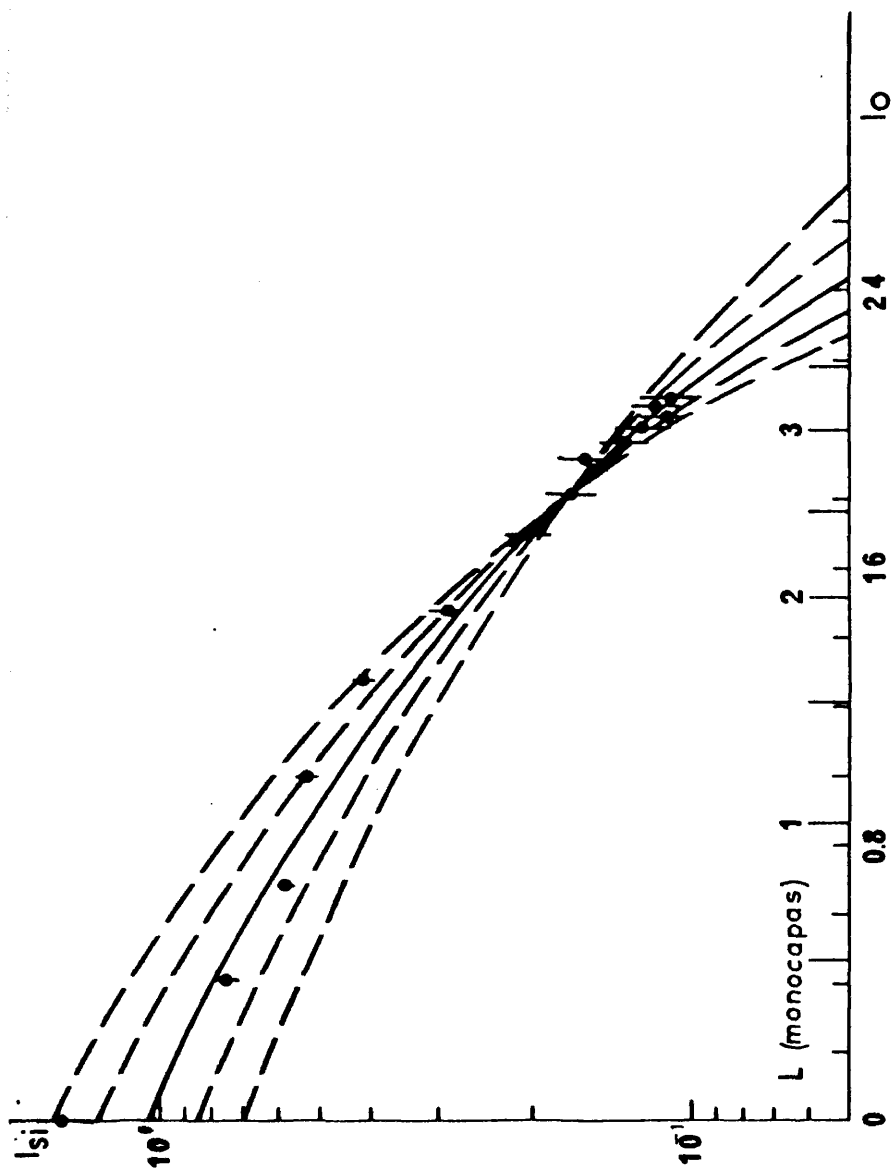


Fig. (42). Intensidad Auger de la transición  $L_{2,3}VV$  del Si en función de la intensidad de la transición KLL del Oxígeno (puntos, valores experimentales, curvas-valores calculados). Las barras en el eje de abscisas representan la calibración de la señal de Oxígeno en monocapas.

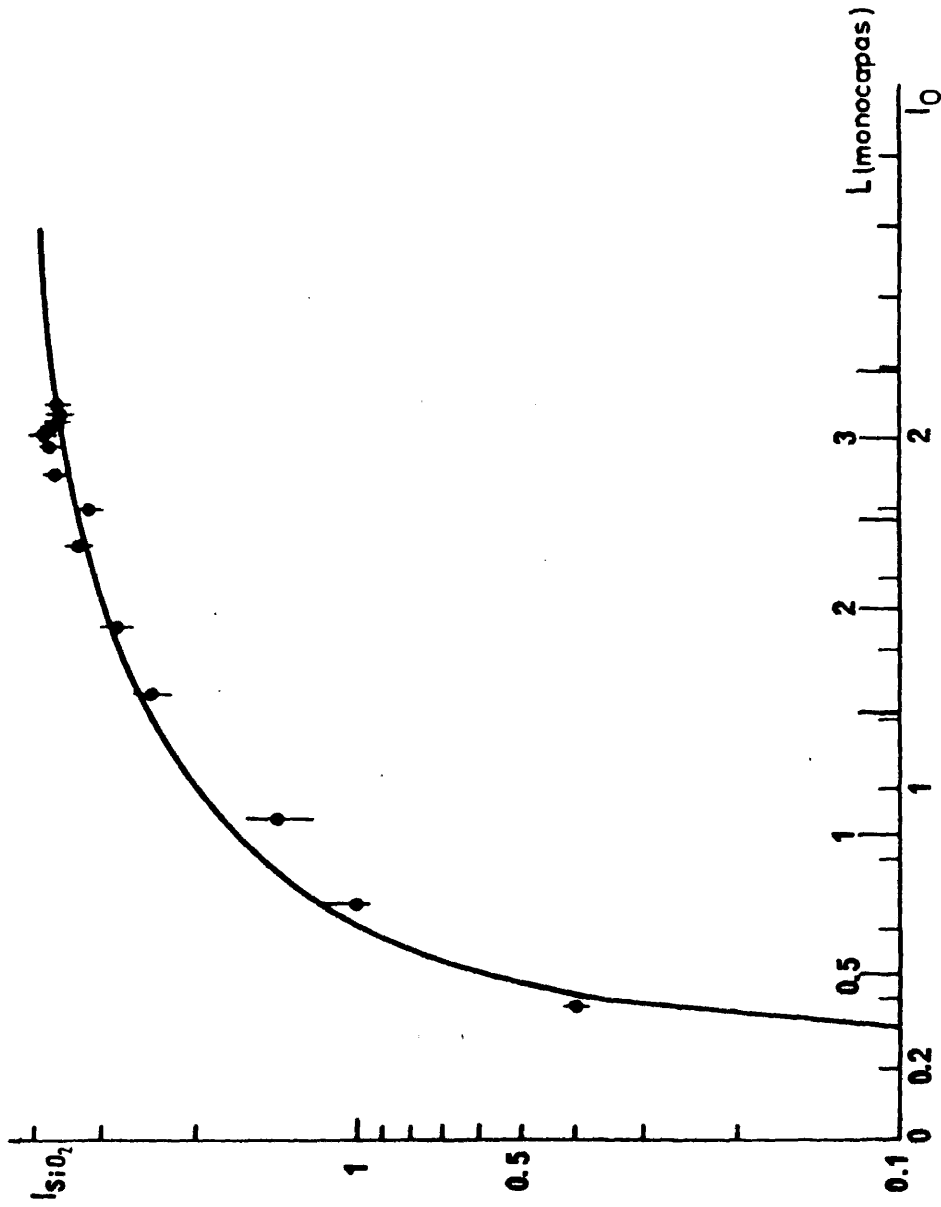


Fig. (43). Intensidad Auger del pico de 76 eV del SiO<sub>2</sub> en función de la intensidad del pico de 506 eV del Oxígeno (puntos-valores experimentales, curva continua-valores calculados). Las barras en el eje de abcisas representan la calibración de la señal de Oxígeno en monocapas.

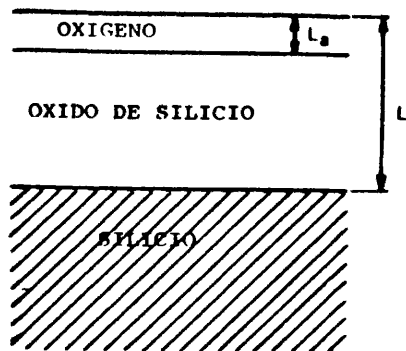


Fig. (44). Esquema de crecimiento de óxido.

Para una capa uniforme de óxido crecida sobre el sustrato según el esquema que aparece en la Fig. (44), las intensidades Auger del sustrato y del óxido están unívocamente relacionadas con el espesor de óxido.

$$I_{Si} \text{ (puro)} = I_{Si\infty} \exp \left[ - \frac{L}{0.74 D_{Si}} \right] \quad (VI-2)$$

$$I_{SiO_2} \text{ (oxidado)} = I_{SiO_2\infty} \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{L - L_a}{0.74 D_{SiO_2}} \right] \right\} \cdot \exp \left[ - \frac{L_a}{0.74 D_{SiO_2}} \right] \quad (VI-3)$$

$$I_O = I_{O\infty} \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{L}{0.74 D_O} \right] \right\} \quad (VI-4)$$

donde:  $I_{SiO_2\infty}$ ,  $I_{O\infty}$ , son las intensidades Auger para un óxido, suficientemente grueso, supuesto infinito.

$I_{Si\infty}$ , intensidad Auger del Silicio limpio

D - recorrido libre medio de los electrones Auger

0.74 - factor de corrección geométrico debido al ángulo de colección de electrones del analizador (178).

L - cantidad de óxido en monocapas

$L_a$  - recubrimiento de Oxígeno adsorbido.

I representa el número de electrones Auger, una medida exacta de dicho número, sería el área bajo la curva de distribución de energía una vez deconvolucionada con los electrones inelásticamente difundidos. Sin embargo, si la forma del pico Auger no cambia con la composición, la altura pico-pico del espectro derivado es igualmente una buena medida de la intensidad. Para el Silicio es necesario medir la altura en el pico de mayor energía, ya que los picos de menor energía cuando existe óxido tienen una contribución adicional, debida a los electrones de mayor energía inelásticamente difundidos al recorrer la capa de óxido antes de la detección, esta contribución no está presente en el espectro Auger del Silicio puro.

Medidas experimentales del recorrido libre medio de los electrones en distintos materiales antes de ser inelásticamente difundidos, muestran que D prácticamente no depende del material (22) pudiendo promediarse una curva entre los valores experimentales, dependiente exclusivamente de la energía de los electrones. La relación que liga E y D es  $D = 0.2 \sqrt{E}$  (unidades de E, eV. y D en monocapas) asumiendo que una monocapa  $\approx 10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>, tiene 2.5 Å de espesor.

Las expresiones (VI-2) (VI-3) son válidas bajo las asunciones:

i) Las transiciones Auger son excitadas uniformemente con

la profundidad en la región examinada con AES.

- ii) El número de electrones Auger, con una energía determinada, generados en cada capa es proporcional al número de átomos en la misma.

En la obtención de dichas expresiones se han despreciado ciertos factores conocidos generalmente como efectos de matriz, los más importantes son:

- a) Difracción del electrón Auger al salir del sólido (179)
- b) Variación de las secciones eficaces para procesos inelásticos al cambiar la composición de la superficie; esto puede originar variaciones de la probabilidad de ionización, de la probabilidad de escape, etc. (22) (180) (181).
- c) Variaciones en el factor de retrodifusión, este factor se debe, a que los electrones de alta energía retrodifunden en las capas profundas del sustrato e incrementan de forma efectiva la intensidad del haz primario (22) (182). Sin embargo, ya que el método utilizado trabaja con un sólo patrón  $I_{Si\infty}$ , deduciéndose el valor de  $I_{SiO_2\infty}$ , no es necesario introducir correcciones de dicho factor por efecto de producirse la retrodifusión en una matriz distinta, en este caso óxido de Silicio.
- d) Variaciones del recorrido libre medio (22) (178).
- e) Al variar el entorno químico, la forma de los picos Auger puede cambiar, especialmente para aquellos en que intervengan electrones de valencia en la transición (22).

El error cometido en la estimación del número de monocapas  $\Delta L/L$ , según dichas expresiones, es siempre menor que el doble del error cometido en la medida de la corriente Auger  $\Delta I/I$ ; sin embargo, al des-

preciar los efectos de matriz, se comete un error que hace que los recubrimientos calculados se encuentren dentro de un 20% del valor exacto.

A partir de las expresiones (VI-2) (VI-3) y (VI-4), en la base de que no existe intercara  $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x < 2$ , entre el Si y el  $\text{SiO}_2$  mayor que una monocapa (183), puede obtenerse  $I_{\text{Si}} = f(I_{\text{O}})$  y la calibración de la señal de Oxígeno en monocapas de recubrimiento

$$I_{\text{Si}} = I_{\text{Si}\infty} \left\{ \left[ 1 - \frac{I_{\text{O}}}{I_{\text{O}\infty}} \right]^{D_{\text{O}}/D_{\text{Si}}} \right\} \quad (\text{VI-5})$$

$$L = - \ln \left\{ \left[ 1 - \frac{I_{\text{O}}}{I_{\text{O}\infty}} \right]^{.74 D_{\text{O}}} \right\} \quad (\text{VI-6})$$

Puesto que la intensidad Auger de Silicio monocristalino (111) limpio  $7 \times 7$ , no es reproducible y la cantidad de óxido formado es pequeña (3 ó 4 monocapas), el pico del Si puro todavía es visible;  $I_{\text{Si}\infty}$  e  $I_{\text{O}\infty}$  son dos parámetros a determinar.

Como ejemplo exponemos la calibración realizada de las señales Auger para una experiencia a presión constante de  $1 \times 10^{-5}$  Torr. Se eligió un punto de la curva experimental Fig. (42)  $I_{\text{O}} = 1.7$  u.a,  $I_{\text{Si}} = 1.82$  u.a y suponiendo un valor de  $L = L^*$ , se obtuvieron con (VI-2) y (VI-4) los valores de  $I_{\text{Si}\infty}$  e  $I_{\text{O}\infty}$  considerando

$$D_{\text{Si}} = 1.0 \text{ monocapas} \quad \text{y} \quad D_{\text{O}} = 4.5 \text{ monocapas}$$

Con dichos valores puede obtenerse  $I_{\text{Si}} = f(I_{\text{O}})$  a partir de (VI-5) En la Fig. (42) se muestran las curvas calculadas (líneas de trazo discontinuo) para distintos valores de  $L^*$ , comprendidos entre 2 y 3.2 monocapas; el mejor ajuste con los resultados experimentales corresponde a

$L^* = 2.6$  monocapas, (línea de trazo continuo), lo que origina un recubrimiento de 3.2 monocapas al final de la experiencia. Una vez obtenido  $L^*$  la calibración de la señal Auger de Oxígeno en monocapas se realiza por medio de (VI-6), que está representada en la Fig. (42) por marcas en el eje de abcisas.

La relación entre las señales Auger de Oxígeno y de  $SiO_2$  viene dada por:

$$I_{SiO_2} = I_{SiO_2\infty} \left\{ e^{-L_a / .74 D_{SiO_2}} - \left( 1 - \frac{I_O}{I_{O\infty}} \right)^{D_O / D_{SiO_2}} \right\} \quad (VI-7)$$

Con el valor experimental  $I_{SiO_2} = 3.35$  u.a, correspondiente al par  $(I_O, I_{Si})$  utilizado para obtener  $L^*$ ,  $D_{SiO_2} = 1.7$  monocapas, y  $L_a$  deducido de (VI-6) para la  $I_O$  correspondiente al inicio de la formación de óxido, se obtiene  $I_{SiO_2\infty}$  que nos permite, utilizando (VI-7), calcular la curva  $I_{SiO_2} = f(I_O)$ , representada en la Fig. (43); el acuerdo existente con los datos experimentales es un chequeo de la validez del procedimiento de calibración. De la misma forma, se ha determinado la calibración de la señal Auger de  $I_O$  en las experiencias realizadas con rangos de presiones crecientes.

#### VI-5.- Curvas de Crecimiento Experimentales

Con la calibración en monocapas de la señal Auger del Oxígeno, podemos obtener las curvas de crecimiento del óxido en el monocristal de Silicio. La Fig. (45) representa la curva de crecimiento obtenida para una de las experiencias realizadas a  $1 \times 10^{-5}$  Torr manteniendo constante la presión, y la Fig. (46) las obtenidas para aquella en que la muestra es sometida a un rango de presiones crecientes desde  $8 \times 10^{-9}$  Torr hasta  $8 \times 10^{-5}$  Torr.

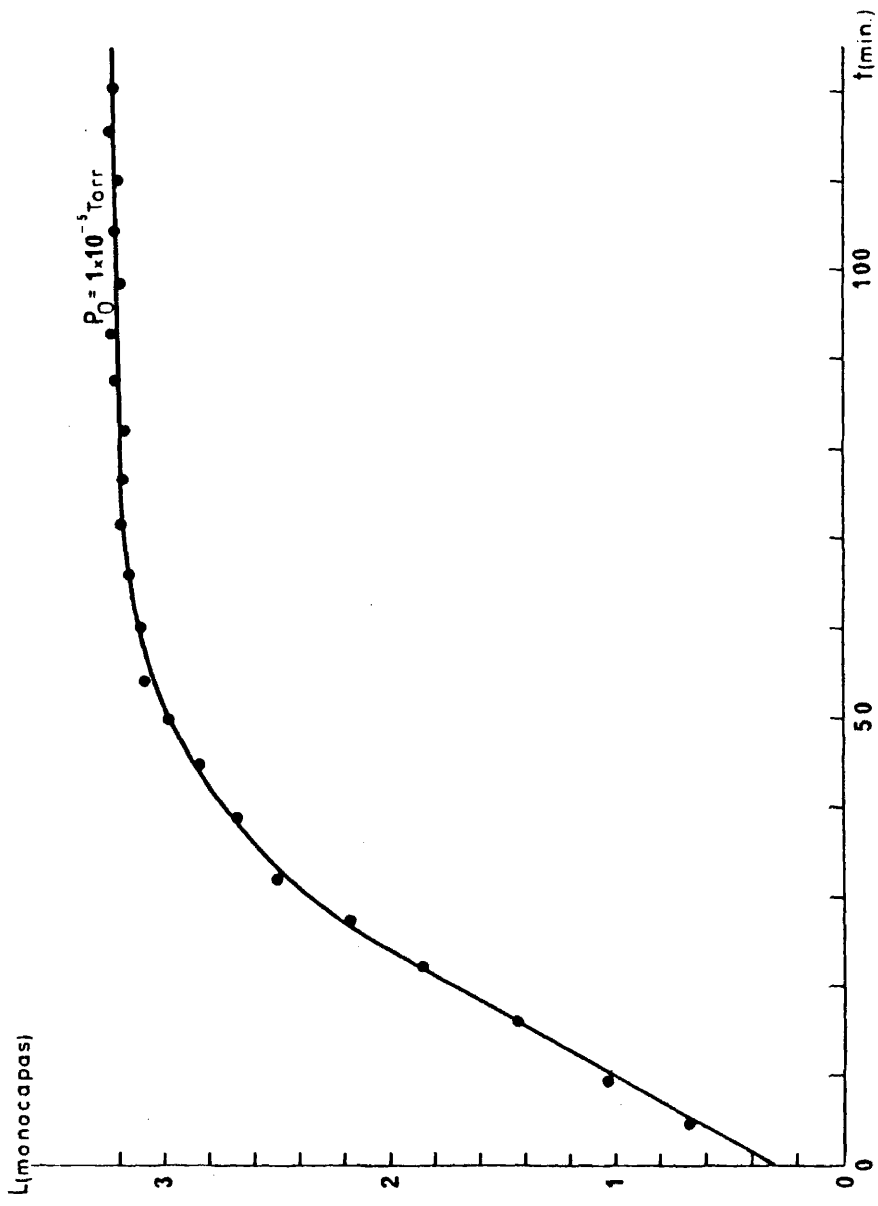


Fig. (45). Monocapas de  $\text{SiO}_2$  crecidas sobre el monocristal de  $\text{Si}(111)$  en función del tiempo de exposición. La dosificación se ha realizado a  $1 \times 10^{-5}$  Torr por el procedimiento 2.

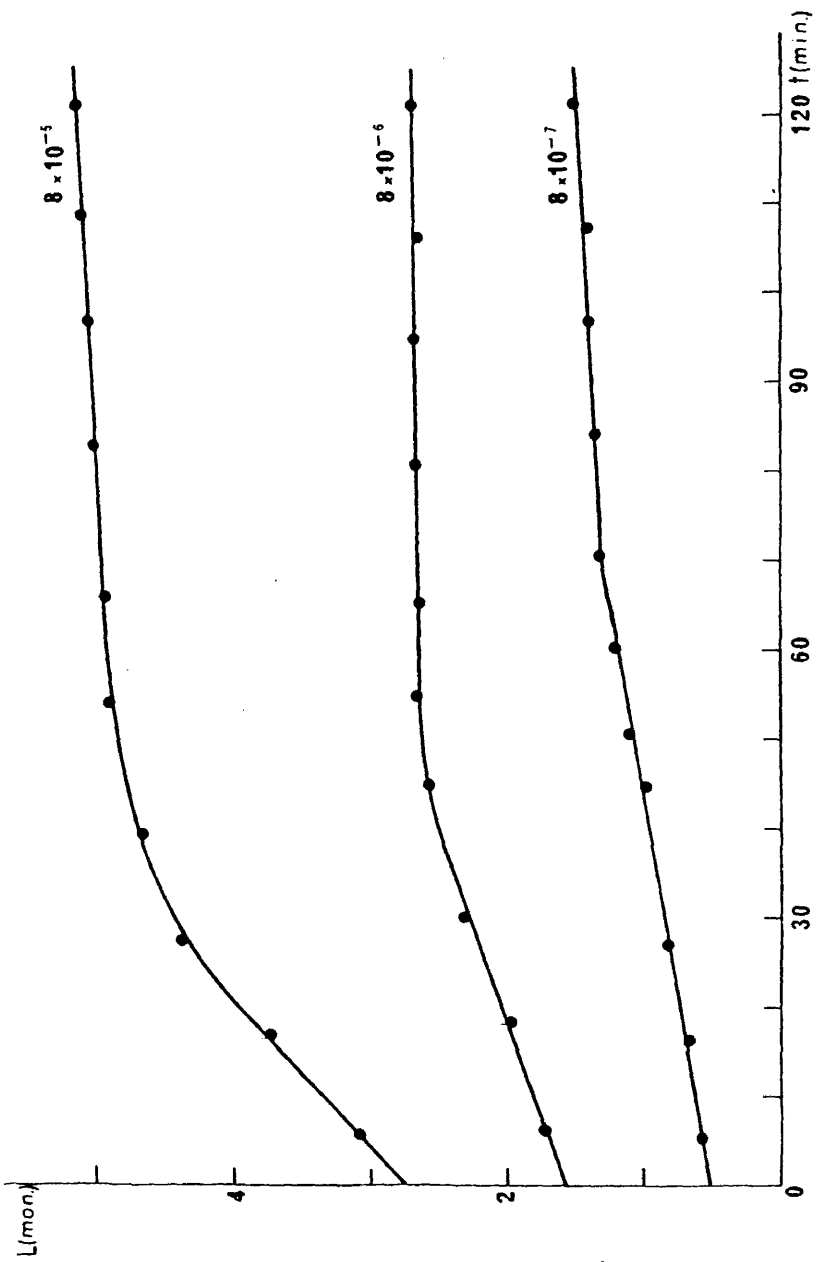


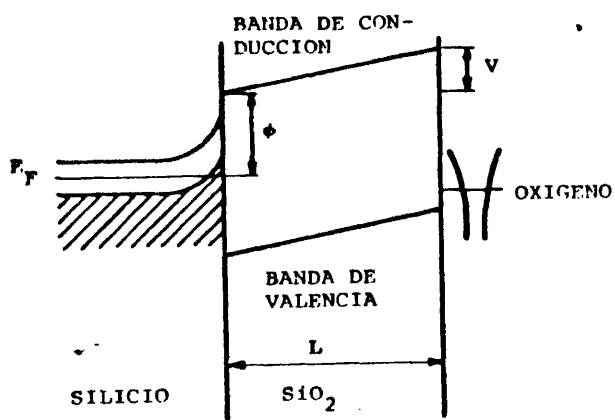
Fig. (46). Monocapas de  $\text{SiO}_2$  crecidas sobre el monocristal de Si(111) en función del tiempo de exposición; para dosificaciones a  $8 \times 10^{-7}$ ,  $8 \times 10^{-6}$  y  $8 \times 10^{-5}$  Torr realizados por el procedimiento 1.

El comportamiento de las curvas es análogo en ambos casos. Inicialmente la ley de crecimiento es lineal, alcanzando un valor prácticamente constante mediante una transición representada por un codo muy abrupto; ésta ley es independiente de la presión de Oxígeno, aunque no los valores de saturación alcanzados que dependen de la presión.

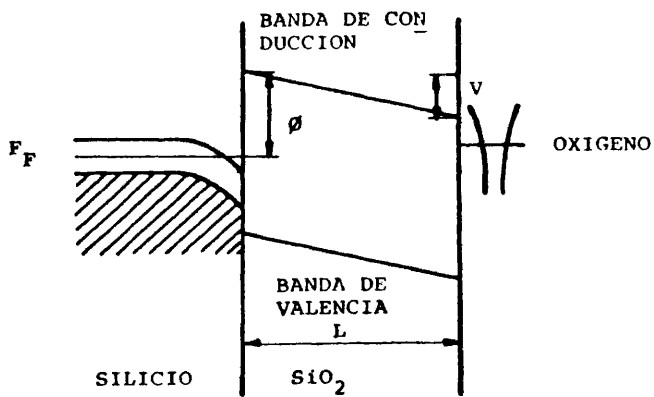
VI-6.- Medida Experimental del Desplazamiento Energético de los Picos Auger

La teoría de oxidación de Fromhold y Cook (174) supone la existencia de un voltaje cinético a través de la capa de óxido mientras se produce el crecimiento del mismo; este voltaje depende del espesor de óxido y por tanto es una función dependiente del tiempo. Si para un espesor de óxido  $L$  el potencial cinético toma el valor  $-V$ , los niveles de energía del sistema  $\text{Si-SiO}_2\text{-O}$  adoptarán la forma que se muestra en la Fig. (47-a); por efecto de dicho potencial, las bandas de valencia y conducción de Si en las proximidades de la intercara  $\text{Si-SiO}_2$  se curvarán hacia arriba, mientras que habrá un desplazamiento continuo de energía en las bandas del óxido con el espesor de éste. El desplazamiento entre las posiciones energéticas de las bandas del óxido en las dos intercaras  $\text{SiO}_2\text{-O}$  y  $\text{Si-O}$  es igual al valor absoluto del potencial. Si por el contrario el potencial toma un valor positivo  $+V$ , los niveles de energía del sistema se sitúan tal como se indica en la Fig. (47-b), es decir, las bandas de valencia y de conducción del semiconductor se curvan hacia abajo, mientras que las bandas del óxido se desplazan en sentido contrario que en el caso de un potencial negativo.

El primer esquema ( $V^-$ ) corresponde a una oxidación producida por migración de iones positivos del semiconductor a la superficie, ó



(a)



(b)

Fig. (47). Esquemas de los niveles de energía del sistema Si-SiO<sub>2</sub>-O en las proximidades de la superficie, cuando existe un potencial a través de la capa de óxido. (a) Si el potencial es negativo ( $V^-$ ) y (b) si es positivo ( $V^+$ ).

bien de iones de Oxígeno negativos de la superficie a la intercara Si-SiO<sub>2</sub>. El esquema (V<sup>+</sup>) corresponde a migración de iones negativos del semiconductor a la superficie, o de iones de Oxígeno positivos de la superficie a la intercara Si-SiO<sub>2</sub>.

En nuestro caso, a diferencia de la oxidación producida por difusión térmica, no existe ningún motivo para escoger a priori uno de los dos esquemas posibles, ya que la situación de las bandas de valencia y conducción del sistema viene condicionada por la posición energética relativa de los niveles electrónicos del semiconductor, y de los niveles excitados ó ionizados que se producen en la molécula del Oxígeno adsorbido al ser bombardeada electrónicamente.

La existencia del potencial cinético dependiente del espesor de óxido debe reflejarse en los espectros Auger, en una variación de la posición energética de los picos con dicho espesor. Si el potencial a través de la capa de óxido fuera negativo las posiciones de los picos Auger deberían desplazarse hacia energías mayores, mientras que, si fuera positivo el desplazamiento sería hacia bajas energías.

Con el fin de observar si existía dicho desplazamiento, se realizaron experiencias a presión constante de  $1 \times 10^{-5}$  Torr, en condiciones idénticas a las anteriormente utilizadas para determinar las curvas de crecimiento de óxido. En este caso se registraron de forma continua espectros Auger, con la mayor resolución energética posible en nuestro sistema, (0.25 eV), entre 50 y 100 eV, es decir, en la zona del espectro en que aparecen las transiciones Auger L<sub>2,3</sub>VV del Silicio y del SiO<sub>2</sub>. El origen de energías del espectro se mantuvo fijo en 50 eV con un error de  $\pm 0.01$  eV. En la Fig. (48) se muestran tres espectros Auger registra

dos en igualdad de condiciones, curvas (1-3) correspondientes a recubrimientos de óxido de 0.9, 1.8 y 3.1 monocapas respectivamente. Como se observa en la figura, hay un desplazamiento de todos los picos del espectro hacia energías menores, lo que indica la existencia de un potencial positivo a través de la capa de óxido.

En los espectros realizados a lo largo de toda la experiencia se determinaron los corrimientos de los puntos de inflexión de los picos A y B y del máximo del pico C. Dichos picos corresponden a transiciones entre niveles electrónicos del  $\text{SiO}_2$ , no estando presentes en el espectro de Si limpio (curva 4) tal como se observa en la Fig. (48), y apareciendo desde el principio de la oxidación, sin alterarse su forma durante el resto del proceso. No se pudieron medir desplazamientos de otros picos debido a su baja intensidad o a solapamientos en el espectro.

En la Fig. (49) se representan los desplazamientos de dichos picos en función de las monocapas de recubrimiento. En todas las experiencias realizadas el desplazamiento es negativo y tiene un comportamiento análogo; en los primeros estadios de la oxidación el valor absoluto del desplazamiento crece linealmente, estabilizándose a partir de  $\approx 2.5$  monocapas de recubrimiento de óxido.

Del desplazamiento energético de los picos Auger se obtiene información sobre el comportamiento del potencial cinético con el espesor, así como de su signo y orden de magnitud. El hecho de no obtener el valor exacto de dicho potencial es debido a que el error cometido en la estimación del desplazamiento es muy grande ( $\approx 0.3$  eV), y a que en la medida se incluyen posibles efectos producidos por la deflexión de las bandas del semiconductor.

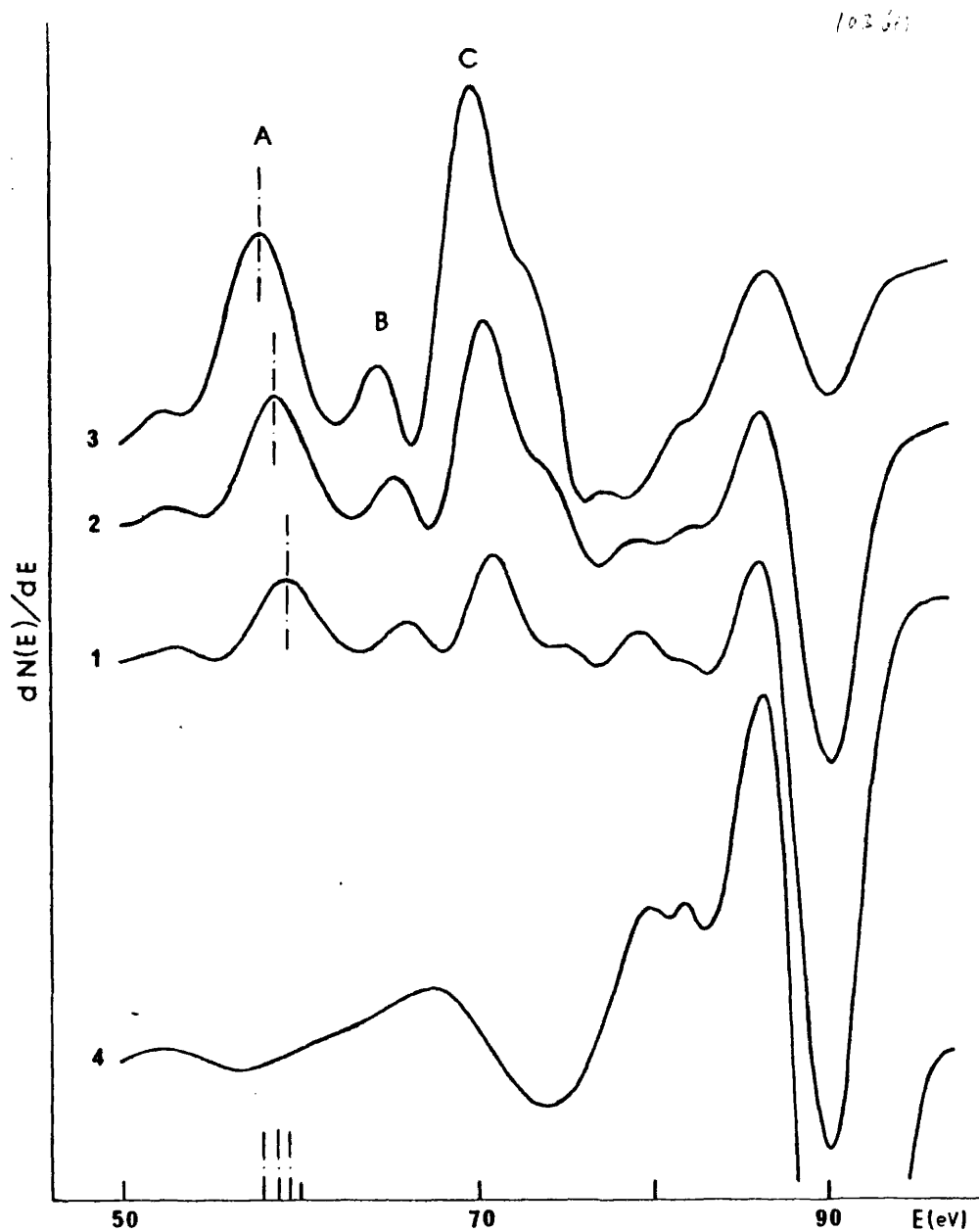


Fig. (48). Espectros Auger en la región de bajas energías, correspondientes a recubrimientos de 0.9 (curva 1), 1.8 (curva 2) y 3.1 (curva 3) monocapas de óxido; y del monocristal de Si (111) (curva 4).

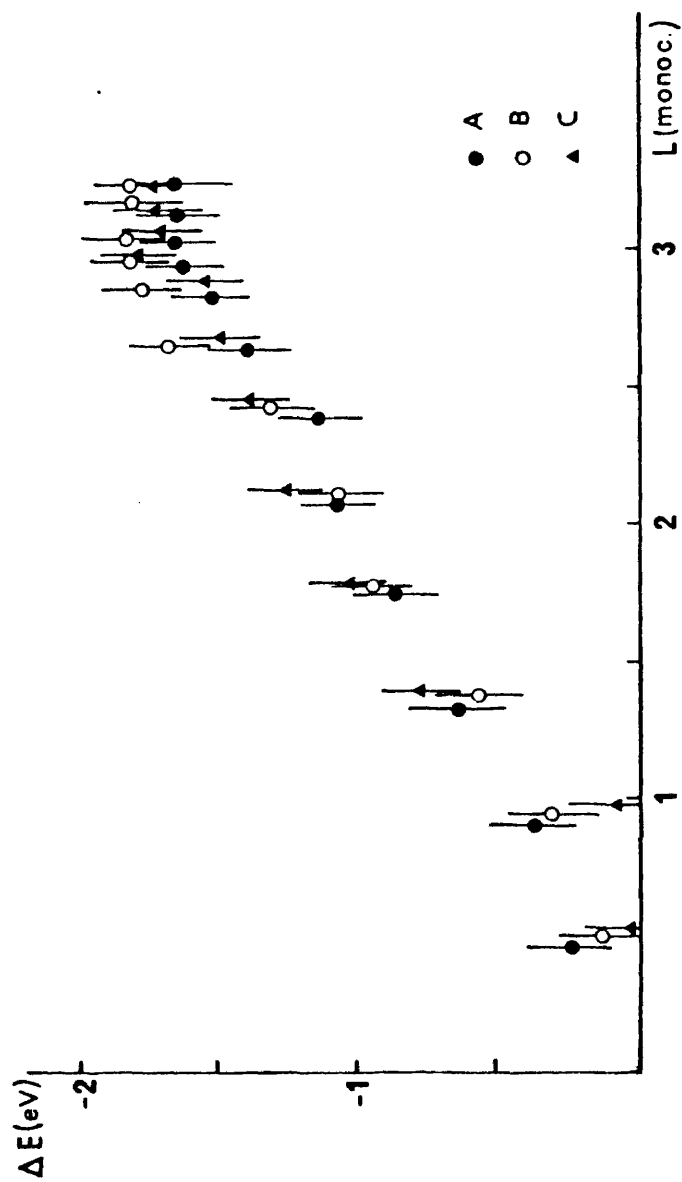


Fig. (49). Desplazamiento de los picos Auger A, B, C de la Fig. (48), en función de los recubrimientos de óxido.

#### VI-7.- Modelo de Crecimiento

Resultados experimentales publicados referentes a la oxidación de metales (135)(184), así como los presentados en este trabajo indican que el espesor final de óxido depende de la presión de Oxígeno. Con relación al signo del potencial, el único trabajo existente es el realizado por Boggio (185) en sistemas metálicos oxidados térmicamente y con espesores de óxido del orden de monocapas. En dicho trabajo se establece la existencia de un potencial negativo a través de la capa de óxido aunque, a partir de los voltajes medidos, no se reproducen las curvas de crecimiento observadas experimentalmente ni siquiera en términos culitativos. Los resultados aquí obtenidos muestran que el potencial a través del óxido es positivo y que en los primeros estadios de crecimiento de óxido, la velocidad es constante, dependiendo su valor de la presión.

Estos resultados no pueden explicarse completamente con el modelo propuesto por Fromhold y Cook (174). En dicho modelo, el valor absoluto del campo eléctrico disminuye con el espesor de óxido en las primeras etapas de crecimiento, tal como se desprende de la Fig. (38); como la velocidad de crecimiento depende del campo eléctrico existente en el óxido, dicha velocidad también debe disminuir con el espesor, lo que está en desacuerdo con nuestros resultados. Tampoco existe ningún parámetro, en las ecuaciones de crecimiento que dependa, ni implícita ni explícitamente, de la presión; por lo que la dependencia observada experimentalmente no puede explicarse. A continuación, presentamos una modificación del modelo de Fromhold y Cook con el fin de obtener un mejor acuerdo con los resultados experimentales.

La velocidad de crecimiento está determinada por J y R donde J es la corriente iónica o electrónica y R es un parámetro definido como el volumen de óxido formado por partícula incidente en la intercara de reacción:

$$\frac{d L(t)}{d t} = R.J(L) \quad (VI-8)$$

En nuestro caso debido al signo del potencial, obtenido experimentalmente, la corriente electrónica se debe a electrones que traspasan la barrera de óxido desde un nivel ionizado del Oxígeno adsorbido al semiconductor y la corriente iónica a iones  $O^+$  que se mueven de la intercara Oxígeno-óxido hacia el semiconductor. El uso de  $O^+$  como ión móvil en vez de  $O^-$ , habitualmente empleado en las teorías de oxidación (135) (170) (184) (185), queda justificado por el signo del voltaje cinético medido, cuyo comportamiento nos es imposible explicar mediante el empleo de  $O^-$  como ión móvil.

La formación de iones  $O^+$  a partir del Oxígeno adsorbido puede explicarse por la incidencia del haz de electrones durante el proceso de oxidación. Es un hecho comprobado que a presiones residuales de  $10^{-10}$  Torr, el bombardeo electrónico ioniza el Oxígeno adsorbido en la superficie, produciendo una desorción del mismo (186), sin embargo al encontrarse el sistema en una atmósfera de Oxígeno la probabilidad de que el Oxígeno escape de la superficie disminuye pudiendo permanecer en ella en forma ionizada.

#### VI-7.1.- Corriente iónica

En la deducción de la expresión para la corriente iónica, Fromhold (174) utiliza un modelo microscópico de saltos al azar de defectos cargados en el óxido (intersticiales o vacantes). Como es bien

conocido la probabilidad de que una partícula salte una barrera de potencial decrece exponencialmente con la altura de la barrera; debido al campo eléctrico existente en el óxido, la altura de la barrera se modifica en proporción directa con el campo de forma que la corriente varía de forma exponencial con el campo. Esto representa una dependencia no lineal de la corriente con el campo, por lo que se denomina difusión iónica no lineal.

Con estas consideraciones y para casos en que el campo en el óxido es negativo y la concentración de defectos cargados es mayor en la intercara Oxígeno-Óxido que en la Óxido-semiconductor, la corriente iónica toma la forma de la ecuación de Mott de difusión no lineal.

$$J_i(L) = N \nu a \exp\left(-\frac{W_i}{KT}\right) \cdot \sinh\left(\frac{Z_i e V_k}{K T L}\right) \frac{n^\circ \text{ iones}}{m^2 \text{ seg.}}$$

(VI-9)

N es el número de defectos cargados por metro cúbico en la intercara Óxido-Oxígeno, en nuestro caso intersticiales  $O^+$ ;  $\nu$  frecuencia de vibración; a distancia de salto para la migración de iones;  $W_i$  altura de la barrera que deben atravesar los iones; K constante de Boltzman; T temperatura absoluta; e valor absoluto de la carga del electrón;  $V_k$  potencial cinético a través del óxido;  $Z_i$  carga de los iones; y L espesor de óxido en monocapas.

#### VI-7.2.- Corriente electrónica

Si los electrones traspasan la barrera de óxido desde la superficie al semiconductor, la corriente electrónica podría expresarse:

$$J_e(L) = FR \left[ \frac{e}{4 \pi^2 \hbar} \left(\frac{\phi - V/2}{L^2}\right) \exp\left(-\frac{(8 me)^{1/2}}{\pi} \left(\phi - \frac{V}{2}\right)^{1/2} L\right) \right] F(V_k, L)$$

(VI-10)

n° electrones/m<sup>2</sup>. seg.

$\hbar$  es la constante de Planck racionalizada;  $e$  y  $m$  el valor absoluto de la carga y masa del electrón respectivamente;  $L$  el espesor y  $(\phi - V/2)$  la altura de la barrera, utilizando un valor promediado, Fig. (47-b).

El término entre corchetes representa el flujo de electrones por m<sup>2</sup> y por seg., que traspasan la barrera del óxido desde la interca ra óxido-Oxígeno. Es análogo al deducido por Fromhold, aunque al suponer que el sistema está lejos del equilibrio se ha despreciado la corriente tunel inversa del semiconductor a la superficie. A la expresión deducida por Fromhold se han adicionado dos nuevos términos FR y  $F(V_k, L)$ ; el primero asociado a nuestro caso particular en que trabajamos con un semiconductor, y el segundo debido a la evidencia experimental de que no existe oxidación, en el rango de presiones en que se trabaja ( $8 \times 10^{-9}$  Torr,  $-8 \times 10^{-5}$  Torr), si no es activada electrónicamente.

El primer término FR se ha incluido basándonos en una idea original de Mott. En sus primeros trabajos (175) Mott estableció la posibilidad de que parte de los electrones que traspasen la barrera de óxido sean reflejados al no encontrar un lugar favorable; sin embargo, esta idea no se ha desarrollado ni en su modelo ni en el de Fromhold y Cook, basados en la idea de Mott de establecer un campo eléctrico a través del óxido. Este factor ha sido empleado únicamente por Boggio (185) aunque, al basar su modelo en el establecimiento de un potencial negativo a través de la capa de óxido, el significado físico de dicho término es distinto al expresado en el presente trabajo.

El factor FR es necesario introducirlo al estudiar la oxidación de Silicio, ya que al ser un semiconductor existe entre la banda de valencia y la de conducción, una zona de energías prohibidas de 1eV. Si el voltaje existente a través del óxido es positivo, las bandas de valencia y conducción del semiconductor se curvarán hacia abajo llegando a atravesar esta última el nivel de Fermi. Al cruzar la banda de conducción el nivel de Fermi, la zona de energías prohibidas que queda por encima del borde de dicha banda puede llenarse de electrones. Si la posición energética del nivel donante se sitúa en las inmediaciones del nivel de Fermi del semiconductor (distancias del orden de 1 ó 2 eV), los electrones que traspasan la barrera de óxido desde la superficie lo hacen a niveles situados en las proximidades del nivel de Fermi. La hipótesis de situar el nivel de Oxígeno donante de electrones en las proximidades del nivel de Fermi del Silicio es fácilmente justificable, ya que la posición energética de ambos niveles no debe estar muy alejada de la situación de equilibrio característico de dos sistemas electrónicos en contacto difusivo ( $\sum J \approx 0 \Rightarrow E_F \approx E_{O^-}$ ).

FR está relacionado con el número de niveles que existen en la zona de energías prohibidas del semiconductor, capaces de albergar un electrón que ha traspasado la barrera de óxido y depende, por tanto, de la curvatura de la banda de conducción del Silicio (187), curvatura que está determinada por el campo existente en el óxido en cada instante de tiempo. A su vez la distribución de carga que aparece en el semiconductor crea un potencial electrostático de alcance finito que origina una redistribución de la carga superficial y, por tanto, un valor distinto de  $V_k$ ; esto motiva que un cálculo riguroso de FR exija un cálculo autoconsistente de FR y  $V_k$ . Debido a la complejidad de dicho cál-

culo, se ha utilizado un valor de FR constante y distinto para cada presión ya que la carga superficial en la intercara Oxígeno-Óxido depende de la presión.

El término  $F(V_k, L)$  representa la probabilidad de encontrar un nivel donante de electrones en la superficie como consecuencia de la activación de electrones.

La creación de dichos centros donantes, suponemos, se debe al atrapamiento de electrones en niveles de Oxígeno localizado en la superficie, electrones procedentes o bien de ionización o de electrones retrodifundidos a baja energía, producidos por el cañon de electrones.

En esta situación la carga total de la superficie en un instante de tiempo será

$$Q^+ = |e| [O^+] - |e| N^{O^-} \quad (VI-11)$$

$Q^+$  carga total en la superficie

$[O^+]$  número de átomos de Oxígeno en la superficie ionizados positivamente.

$N^{O^-}$  número de niveles donantes de electrones en la superficie.

Ya que  $F(V_k, L)$  representa la probabilidad de encontrar un nivel donante en la superficie puede expresarse, por tanto, como la fracción de sitios de la superficie ocupados por Oxígeno ionizado negativamente.

$$F(V_k, L) = \frac{[O^+] - Q/|e|}{N_s} = \frac{[O^+] - \epsilon V_k/L e}{N_s} \quad (VI-12)$$

$N_s$  número de sitios en la superficie

$Q$  carga superficial existente en la intercara Oxígeno-Óxido. Resol-

viendo la ecuación de Poisson correspondiente se demuestra que  $Q$  está relacionada con el potencial existente a través del óxido por la expresión:

$$Q = \frac{\epsilon V_k}{L} \quad (\text{VI-13})$$

El número de iones de Oxígeno positivo producidos por el bombardeo electrónico es una función del número de moléculas de Oxígeno adsorbidas y del número de electrones incidentes.  $[O^+]$  debe ser constante para todas las experiencias realizadas e independiente de la presión de Oxígeno ya que la cantidad de Oxígeno adsorbido sin presencia del cañon de electrones, es un tercio de monocapa (independientemente de la presión de  $O_2$ ) y la intensidad del cañon de electrones se mantuvo constante durante todos los experimentos.

#### VI-7.3.- Condición de las corrientes acopladas

Con la condición cinética de acoplamiento de corrientes

$$e J_e + e Z_i J_i = 0 \quad (\text{VI-14})$$

y utilizando para  $J_i$  y  $J_e$  las expresiones (VI-9) y (VI-10) puede determinarse  $V_k$  en función del espesor del óxido.  $V_k$  así deducido se sustituye en (VI-9) o (VI-10) para obtener la ley de crecimiento

$$\frac{dL(t)}{dt} = R J_i (L) \quad (\text{VI-15})$$

La integración de dicha expresión permite determinar el espesor de óxido en función del tiempo. La integración se ha realizado numéricamente por el método de Simpson utilizando la corriente iónica  $J_i$ .

El parámetro  $R$ , volúmen de óxido formado por partícula inciden

te en la intercara de reacción, se ha determinado a partir de la celdilla unidad del  $\alpha$ -cuarzo de simetría hexagonal, considerando que cada celdilla contiene cuatro tetraedros básicos  $\text{SiO}_4$ .

La utilización de dicha celdilla está justificada, ya que las distancias entre átomos Si-O, O-O y el ángulo Si-O-Si son 1.61 Å, 2.60-2.67 Å, 144°; y 1.61 Å, 2.63 Å, <144> para el  $\alpha$ -cuarzo y amorfo respectivamente (< >significa valor promedio) (190).

#### VI-8.- Resultados Numéricos

##### VI-8.1.- Determinación del potencial cinético

A partir de la condición cinética (VI-14) se ha determinado  $V_k$  en función del espesor de óxido para cada una de las experiencias realizadas, utilizando los parámetros de la Tabla V.

El término  $N \nu \exp(-W_i/KT)$  de la corriente iónica se determinó a partir de la curva experimental  $L = f(t)$  para la experiencia realizada a  $1 \times 10^{-5}$  Torr de presión de Oxígeno. Con un valor de  $\nu$  de  $10^{12}$  seg.<sup>-1</sup>,  $a = 2.63$  Å distancias entre átomos de Oxígeno en el  $\text{SiO}_2$  amorfo (190) y una concentración de defectos iónicos de  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, se obtiene para  $W_i$  1.5 eV que es un valor razonable y es del mismo orden que los valores determinados experimentalmente para distintos iones móviles ( $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^+$ ) en la oxidación de Silicio (173) (188) (189) (191).

Los valores de FR y  $[\text{O}^+]$  se eligieron utilizando como criterio un buen acuerdo con los resultados experimentales, los valores obtenidos se muestran en la Tabla V.

$[\text{O}^+]$  prácticamente tiene el mismo valor en todas las experiencias, ya que varía entre  $3.02 \times 10^{17}$  y  $2.63 \times 10^{17}$  (n° de iones  $\text{O}^+$  cm<sup>-3</sup>) como



TABLA V

PRESSION (Torr)

|  | 8x10 <sup>-5</sup> Torr  | 1x10 <sup>-5</sup> Torr  | 8x10 <sup>-6</sup> Torr  | 8x10 <sup>-7</sup> Torr  |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| N - Concentración de defectos por m <sup>-3</sup>  | 10 <sup>24</sup>         | 10 <sup>24</sup>         | 10 <sup>24</sup>         | 10 <sup>24</sup>         |
| ν - Frecuencia de vibración iónica (seg. <sup>-1</sup> )                                       | 10 <sup>12</sup>         | 10 <sup>12</sup>         | 10 <sup>12</sup>         | 10 <sup>12</sup>         |
| a - Distancia salto iónico (Å)   | 2.63 Å                   | 2.63 Å                   | 2.63 Å                   | 2.63 Å                   |
| W <sub>i</sub> - Energía de activación térmica para el movimiento iónico (eV)                  | 1.5                      | 1.5                      | 1.5                      | 1.5                      |
| KT - (Cte. de Boltzman x Temp. absoluta) (eV)  | 0.025                    | 0.025                    | 0.025                    | 0.025                    |
| Z <sub>i</sub> - Carga de los iones  | -1                       | -1                       | -1                       | -1                       |
| φ - Función trabajo del metal (eV)   | 4                        | 4                        | 4                        | 4                        |
| ε - Constante dieléctrica del óxido  | 3.4515x10 <sup>-11</sup> | 3.4515x10 <sup>-11</sup> | 3.4515x10 <sup>-11</sup> | 3.4515x10 <sup>-11</sup> |
| N <sub>s</sub> - n° sitios de la superficie (m <sup>-2</sup> )                                 | 1.6x10 <sup>19</sup>     | 1.6x10 <sup>19</sup>     | 1.6x10 <sup>19</sup>     | 1.6x10 <sup>19</sup>     |
| [O <sup>+</sup> ] - n° de Oxígenos en la superficie ionizados positivamente (m <sup>-2</sup> ) | 2.9942x10 <sup>17</sup>  | 3.02x10 <sup>17</sup>    | 2.7862x10 <sup>17</sup>  | 2.6257x10 <sup>17</sup>  |
| FR - Fracción de electrones en la zona de energías prohibidas.                                 | 10 <sup>-3</sup>         | 10 <sup>-8</sup>         | 10 <sup>-9</sup>         | 10 <sup>-12</sup>        |

se ha demostrado experimentalmente la cantidad de Oxígeno adsorbido sin que actúe el cañón de electrones es un tercio de monocapa independientemente de la presión, el fermiño  $[O^+]$  obtenido representa aproximadamente un 2% de dicha cantidad.

FR decrece mucho con la disminución de presión, variando entre  $10^{-3}$  para la presión mayor  $8 \times 10^{-5}$  Torr y  $10^{-12}$  para  $8 \times 10^{-7}$  Torr, esto es lógico, si se supone que variaciones pequeñas en el campo existente a través del óxido pueden motivar cambios fundamentales en el doblamiento de las bandas.

En la Fig. (50) se presentan los voltajes cinéticos teóricos obtenidos para cada una de las experiencias realizadas.

El comportamiento de todos ellos es análogo, en una primera etapa el potencial crece linealmente con el espesor, alcanzado un valor máximo, tiende a cero lentamente. Las pendientes de las zonas rectas de unas experiencias a otras presentan variaciones dentro de un 10 o un 15%, sin embargo el valor máximo del potencial alcanzado es muy diferente desde 0.43 eV para  $8 \times 10^{-7}$  a 1.48 para  $8 \times 10^{-5}$  Torr dependiendo muy marcadamente de la presión de Oxígeno.

También se han incluido en la Fig. (50) las variaciones de voltaje medidas experimentalmente, el acuerdo es bastante bueno si se tiene en cuenta que en los valores experimentales está incluido el doblamiento de las bandas en el semiconductor.

#### VI-8.2.- Ley de crecimiento

A partir del  $V_k$  calculado y utilizando (VI-15) con un valor de  $R = 42.37 \text{ \AA}^3$ , se han determinado los espesores en función del tiempo. En la Fig. (51) se representan los valores calculados (líneas de trazo

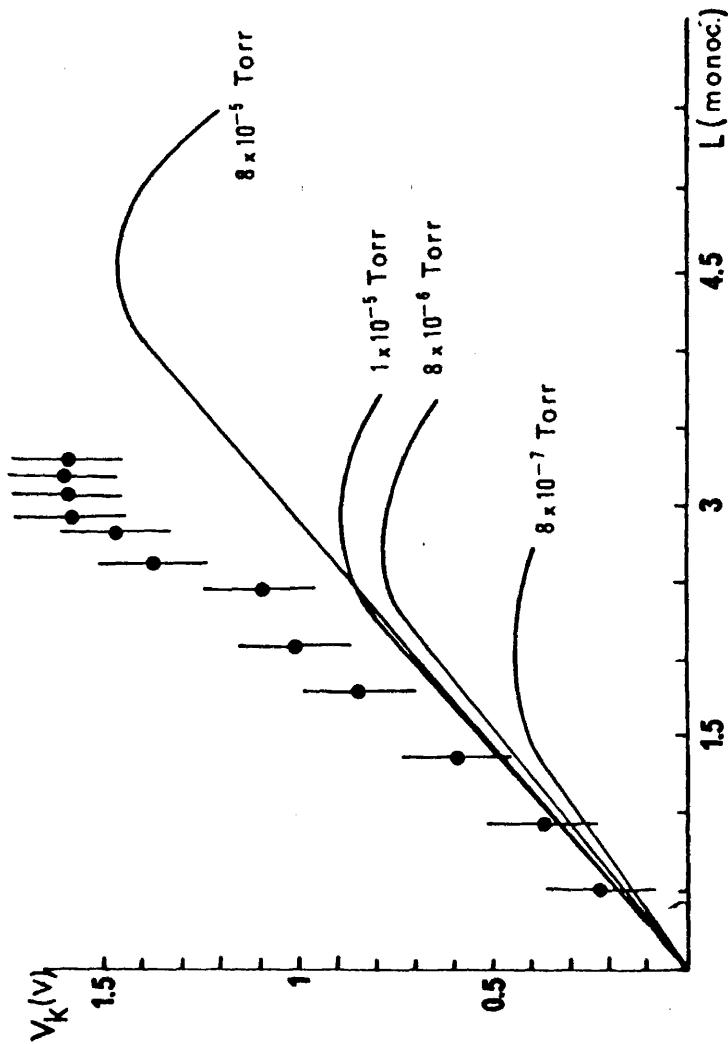


Fig. (50). Voltajes cinéticos, calculados a partir de la condición de acoplamiento de corrientes, en función del recubrimiento de óxido en monocapas para las experiencias realizadas a  $8 \times 10^{-7}$ ,  $8 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$  y  $8 \times 10^{-5}$  Torr de presión de Oxígeno (curvas continuas). Los puntos representan el desplazamiento experimental del pico A en la experiencia realizada a  $1 \times 10^{-5}$  Torr.

discontinuo) junto con los obtenidos experimentalmente (líneas de trazo continuo). El acuerdo entre ambos es sorprendentemente bueno si se tiene en cuenta el grado de aproximación del modelo propuesto.

En la tabla VI se presentan los valores del campo obtenido en la zona lineal de las curvas  $V_k = V_k(L)$  y las velocidades de crecimiento del óxido en la misma zona para las experiencias estudiadas, variaciones del campo muy pequeñas, del orden del 10%, determinan las variaciones de velocidad observadas 60% en las primeras etapas de crecimiento, esto es debido, a la dependencia en senohiperbólico de la corriente  $J_i$  con el campo en el óxido. La introducción de la difusión no lineal de iones, en el modelo propuesto lleva consigo que pequeñas variaciones en el campo existente a través del óxido originen una considerable variación de la velocidad de crecimiento, esto explicaría la dispersión de resultados experimentales existentes en la bibliografía sobre velocidades crecimiento de óxidos. Si en la densidad de átomos de Oxígeno ionizados causante del campo, juega un papel importante el estado de la superficie, vacantes, escalones, etc. la imposibilidad de reproducir completamente el estado de la superficie originaría la irreproducibilidad de la velocidad de crecimiento.

Como se observa en la Fig. (51) el modelo propuesto determina muy exactamente la ley de crecimiento que rige la formación de óxido de Silicio, existiendo un buen ajuste entre las velocidades de crecimiento experimental y calculada tanto para los primeros estadios de crecimiento, en que la velocidad es constante, como para la zona de transición a velocidades mas lentas. Asimismo el espesor a que se realiza dicha transición depende de la presión de Oxígeno y concuerda en las curvas experimentales y calculadas.

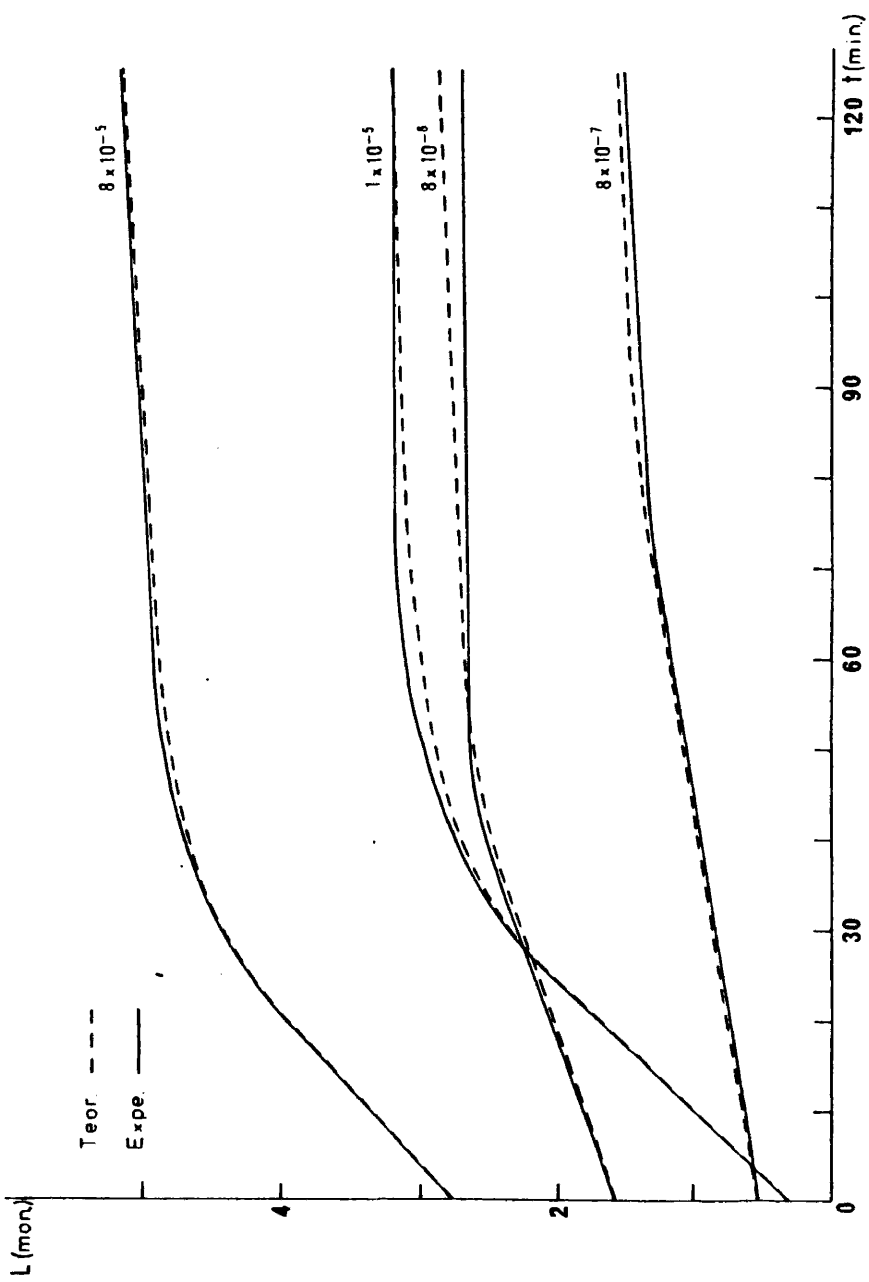


Fig. (51). Espesores de óxido, crecidos en el monocristal de Si(111) en función del tiempo de dosificación de Oxígeno, para las experiencias realizadas a  $8 \times 10^{-5}$ ,  $8 \times 10^{-6}$ ,  $8 \times 10^{-7}$  y  $1 \times 10^{-5}$  Torr. (líneas de trazo continuo-curvas experimentales; líneas de trazo discontinuo-curvas calculadas).

M. tri

TABLA VI

Velocidad de crecimiento y campo existente a través del óxido,  
en las primeras etapas de crecimiento.

|                         | Campo<br>$V_k/L$ (Vol./monoc.) | Velocidad<br>(monoc./min.) |
|-------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| $8 \times 10^{-5}$ Torr | 0.347                          | 0.061                      |
| $1 \times 10^{-5}$ Torr | 0.350                          | 0.069                      |
| $8 \times 10^{-6}$ Torr | 0.323                          | 0.023                      |
| $8 \times 10^{-7}$ Torr | 0.304                          | 0.011                      |

## CAPITULO VII

### DENSIDADES DE ESTADOS DE LA BANDA DE VALENCIA DE LOS OXIDOS DE ALUMINIO Y SILICIO

#### VII-1.- Estructura de Bandas del $Al_2O_3$ y del $SiO_2$

Los óxidos de Aluminio,  $Al_2O_3$ , y de Silicio,  $SiO_2$ , son los componentes estructurales fundamentales de la mayor parte de los materiales naturales y artificiales que constituyen el medio óptico. Entre los materiales aislantes el óxido de Aluminio tiene un considerable interés tecnológico debido, no solo, a sus buenas propiedades como aislante, sino también a su estabilidad química. En cuanto al óxido de Silicio su importancia es de sobra conocida en la tecnología electrónica como se ha puesto de manifiesto en otros capítulos del presente trabajo.

Como ya se ha visto a lo largo de este trabajo la espectroscopía Auger permite obtener información sobre la estructura electrónica de diversos materiales. No obstante, en compuestos moleculares, los efectos del enlace químico, originan la aparición de un nuevo tipo de picos en el espectro Auger que no aparecen en los elementos puros, son las llamadas transiciones Auger interatómicas (23), en este tipo de transiciones los electrones que producen la ocupación del hueco interno están localizados en átomos o iones que no contienen a éste.

El concepto de transición interatómica se ha mostrado correcto para un compuesto con un fuerte carácter iónico, como es el óxido de Magnesio (30); en este caso la densidad de transición, obtenida a partir de la deconvolución de las transiciones Auger  $L_{2,3}VV$  puede correlacionarse con la parte de la banda de valencia del compuesto, formada por orbitales del Oxígeno  $2p$  no enlazados (30) (192). Sin embargo, el

concepto de transición interatómica que hemos expuesto es en realidad una simplificación en el proceso de describir una situación mucho más compleja (contribución a la transición Auger de partes de la banda de valencia del compuesto, que intervengan o no en el enlace químico). Para este tipo de transiciones, y en los compuestos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaF}$  y  $\text{MgF}_2$ , se han realizado comparaciones entre las energías de las transiciones Auger observadas experimentalmente y predichas a partir de un simple modelo de carga puntual. En este modelo se utilizan energías de los niveles electrónicos que contribuyen a la transición Auger, empíricamente determinadas (193). Aunque a excepción del  $\text{MgO}$  (30) no existe en la bibliografía consultada cálculos de la densidad de transición de compuestos, que presenten transiciones interatómicas en el espectro Auger.

La naturaleza del enlace químico de los óxidos de Aluminio y Silicio ha sido explicada durante mucho tiempo, mediante un modelo iónico (194), donde el carácter iónico del enlace se determina a partir del concepto de electronegatividad atómica de los elementos que forman las moléculas. No obstante, este concepto solo permite una descripción cualitativa de la naturaleza del enlace, no obteniéndose información sobre las propiedades espectrales del material.

La obtención de las densidades de transición de los óxidos de Aluminio y Silicio, permitirá determinar las propiedades espectrales de dichos materiales, y especialmente obtener información sobre los procesos interatómicos; ya que el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  junto con el  $\text{MgO}$ , poseen una estructura electrónica similar y un grado de ionicidad creciente (mayor  $\text{MgO}$ ), los efectos de localización del hueco inicial juegan un papel muy relevante en las transiciones Auger de estos compuestos.

Actualmente existen medidas experimentales sobre la estructura de bandas del  $\text{SiO}_2$  obtenidas a partir de espectros de adsorción óptica, en la región ultravioleta (195) (196) y de rayos X (197) (198), así como medidas de XES (197-200), UPS (201, 202) y XPS (203). La estructura electrónica del óxido de Aluminio, ha sido menos estudiada, sin embargo existen en la bibliografía resultados sobre las bandas de emisión de rayos X (XES) de los niveles  $L_{2,3}$  (204) y  $K \beta$  (205) así como datos de XPS (206).

Los espectros observados para diferentes estructuras cristalinas y amorfas del  $\text{SiO}_2$  son muy similares, lo que indica que en la determinación de las densidades electrónicas, es más importante el orden de corto alcance que el de largo alcance. Las distintas estructuras cristalográficas tienen en común el tetraedro  $\text{SiO}_4$ , que es la unidad estructural fundamental; cada átomo de Silicio está rodeado por cuatro átomos de Oxígeno en las direcciones del tetraedro, de tal forma que cada Oxígeno está enlazado solamente a dos Silicios y el ángulo Si-O-Si varía de unas formas alotrópicas a otras. Basándose en esta disposición de los átomos de Silicio y Oxígeno existe un cálculo teórico de la banda de valencia del  $\text{SiO}_2$  y de la densidad de estados de dicha banda (190). El método utilizado es la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) en el que la banda de valencia se determina por la interacción entre los orbitales de enlace en las diferentes posiciones de enlace. La observación más interesante que señalan los autores del trabajo, es que la banda de valencia está originada por tres orbitales distintos: 1) B y orbitales no enlazantes P del átomo de Oxígeno, con los electrones localizados en dicho átomo; las bandas que producen dichos orbitales son anchas y dan origen en la densidad de transición a picos, que mirados

desde el átomo de Silicio, tienen un carácter p y son los de mayor energía, o un carácter s; ii)  $B_x$ ,  $B_z$  originados por hibridación de orbitales  $sp^3$  del Silicio y p del Oxígeno;  $B_x$  y  $B_z$  originan la parte de la banda de valencia débil y fuertemente enlazante respectivamente, que aparece a menor energía que la parte no enlazante ( $B_y$ ); a semejanza con la parte de la banda no enlazante los picos que aparecen en la densidad de estados son de tipo p o de tipo s.

Para el  $Al_2O_3$ , no existe un cálculo de bandas completo, sino solamente cálculos semicuantitativos (LCAO-MO) (207), estos cálculos análogamente al  $SiO_2$ , permiten distinguir en la banda de valencia tres zonas bien diferenciadas, que corresponderían, empezando desde el borde superior de la banda: i) estados asociados a orbitales 2p del Oxígeno, no enlazantes y localizados en dicho átomo; ii) estados originados por la hibridación de orbitales  $sp^3$  del Aluminio y 2  $sp^2$  del Oxígeno, estos estados tienen un carácter débilmente enlazante, y iii) estados de hibridación, con carácter fuertemente enlazante entre orbitales  $sp^3$  del Aluminio y  $sp^2$  del Oxígeno.

En este capítulo nos proponemos el estudio de las densidades de transición de los óxidos de Aluminio y Silicio, mediante la autodeconvolución de los espectros Auger  $L_{2,3}VV$  del Al y del Si respectivamente, así como la interpretación de las distintas contribuciones, de las partes no enlazantes o enlazantes de la banda de valencia, a dichas densidades de transición a la vista de los efectos de localización del hueco inicial.

VII-2.- Autodeconvolución de los Espectros Auger del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y del  $\text{SiO}_2$ .

Determinación de las anchuras de las bandas de valencia y de la banda prohibida.

El proceso de oxidación se ha realizado en ambos monocristales Si (111) y Al (111), exponiéndolos a una atmósfera de Oxígeno. En el caso del  $\text{SiO}_2$  la oxidación se realizó activada mediante bombardeo electrónico, tal como se explica en el capítulo precedente. El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se obtuvo exponiendo la muestra a una presión de  $5 \times 10^{-5}$  Torr de Oxígeno, y manteniéndola en dicha atmósfera hasta que no se observaron en la región de 70 eV, trazos del pico de Aluminio, apareciendo solamente el espectro característico del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Un examen detallado de las capas de óxido formado, realizado mediante espectroscopía LEED, muestra la ausencia de diagrama de difracción y, por tanto de estructura cristalina, concluyéndose que las películas de óxido son amorfas.

En la Fig. (52) se presenta el espectro Auger de  $\text{SiO}_2$  donde se observa, que los picos que aparecen en el espectro son análogos a los obtenidos para oxidación térmica de Silicio (208), a excepción del pico de 89 eV que corresponde a Si no enlazado, el corrimiento en energías observado se debe a la destrucción de los estados superficiales. La Fig. (53) muestra el espectro Auger de la lámina de óxido de Aluminio, que es similar al originado por óxido de Aluminio anodizado (99).

A partir de las transiciones Auger  $L_{2,3}VV$  y aplicando el método de autodeconvolución ya conocido, se obtuvieron las densidades de transición del  $\text{SiO}_2$  y del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dichas transiciones se han representado en la Fig. (54) (curvas a); donde el primer punto de la curva autodeconvolucionada corresponde al borde superior de la banda de valencia.

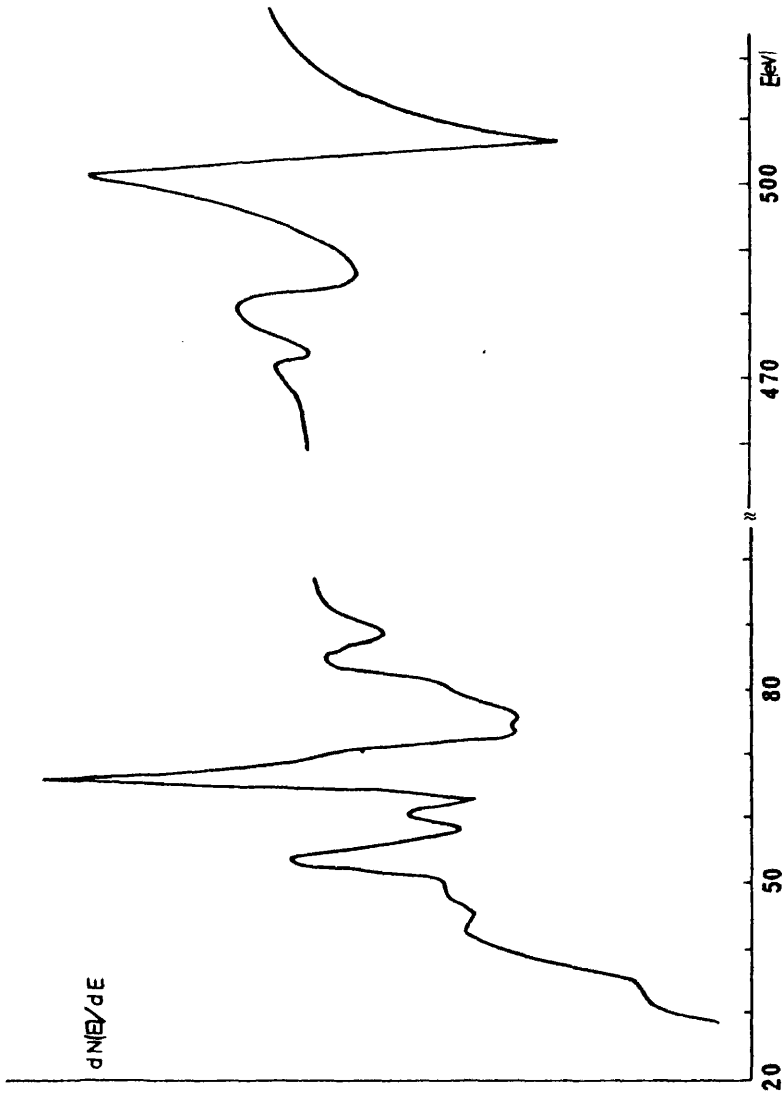


Fig. (52). Espectro Auger de  $\text{SiO}_2$ , crecido sobre el monocristal de Si(111) por exposición a una atmósfera de Oxígeno. En la zona de baja energía aparecen las transiciones  $L_{2,3}$  y  $L_{1,2,3}$  del Si y en la zona de alta energía las transiciones KLL del Oxígeno.

39/E/10

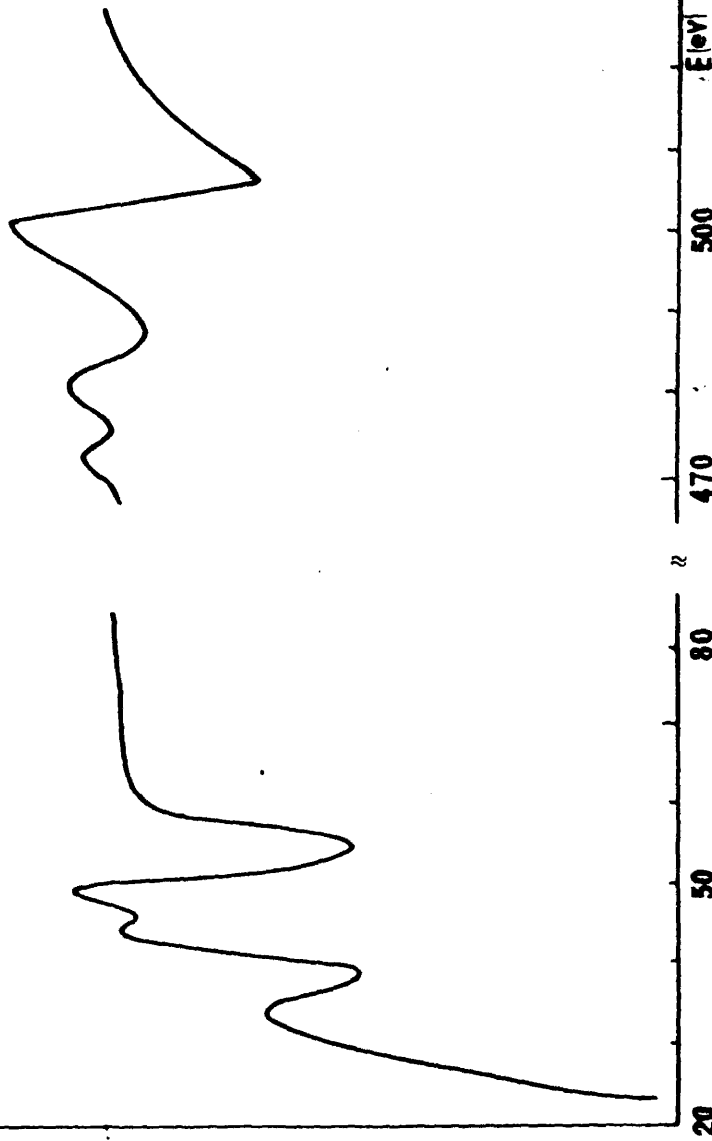


Fig. (53). Espectro Auger del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crecido sobre el monocristal de  $\text{Al}(\text{111})$ , por exposición a una atmósfera de Oxígeno. En la zona de baja energía aparecen las transiciones  $L_{1,2,3} \text{V}$  y  $L_{2,3} \text{V}$  del Al y en la zona de alta energía las transiciones  $\text{KLL}$  del Oxígeno.

En el caso del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la autodeconvolución se ha realizado sobre un rango de energías de 20 eV, comprendido entre 65 y 45 eV; la anchura de la banda será por tanto la mitad, es decir 10 eV, valor que es comparable con los 8.5 eV obtenidos con XES (704). De forma análoga la anchura de la banda de valencia para el  $\text{SiO}_2$  es 12.5 eV, en buen acuerdo con los 11.2 eV obtenidos a partir de medidas de fotoconductividad (209).

Debido a que los óxidos son materiales dieléctricos, existe una zona de energías prohibidas entre la banda de valencia y la de conducción. Un valor aproximado de la anchura de la banda prohibida puede obtenerse, siempre que se fije la energía del nivel de ionización inicial en el óxido, a partir de las curvas autodeconvolucionadas. En este caso la determinación del nivel  $L_{2,3}$  se hace a partir de las posiciones energéticas de las transiciones Auger del Silicio y del Aluminio.

Para cualquier transición Auger (XVV) en que intervenga dos veces la banda de valencia se cumple:

$$e V_A + \phi_A = E_x - 2 E(V) + \Delta E' \quad (\text{VII-1})$$

- $e V_A$  - energía medida en el espectro, coincide con el voltaje del analizador.
- $\phi_A$  - función de trabajo del analizador; en el analizador utilizado  $\phi_A = 4.5 \text{ eV}$
- $E_x$  - energía del nivel interno de ionización inicial
- $E(V)$  - energía de los electrones de la banda que originan la transición
- $\Delta E'$  - factor que incluye la energía de relajación interatómica y extra-atómica, así como la energía de canje y correlación entre los huecos finales.

Tanto  $E_x$  como  $E_y$  están referidas al nivel de Fermi de la muestra.

A partir de la transición Auger  $L_{2,3}V_1V_1$  del Silicio, que aparece a 91 eV, considerando que el pico  $V_1$  en la banda de valencia del Silicio se encuentra a 2.7 eV con respecto al nivel de Fermi (34), se obtiene a partir de la expresión (VII-1), una energía para el nivel  $L_{2,3}$  del Silicio de 100 eV; en este valor están incluidos los efectos de relajación, canje y correlación. De forma análoga para el nivel  $L_{2,3}$  del Aluminio se obtiene 72 eV.

Ya que las energías de los niveles internos se ven influenciadas por variaciones del entorno químico, aunque dichos niveles no participen en el enlace, es necesario, para obtener el valor de los niveles  $L_{2,3}$  en los óxidos, sumar a los niveles anteriormente obtenidos, los desplazamientos químicos originados por la oxidación; los valores finales obtenidos después de sumar los desplazamientos químicos (204, 210) han sido de 103.9 y 75.7 eV para los niveles  $L_{2,3}$  del Aluminio y del Silicio respectivamente, en las moléculas de óxido.

Utilizando los primeros valores significativos en los espectros Auger sin autodeconvolucionar que son  $E_0 = 65.1$  eV para el  $Al_2O_3$  y  $E_0 = 86$  eV para el  $SiO_2$  y, ya que la anchura de la banda prohibida viene dada por:

$$E = \frac{E_{L_{2,3}} - E_0}{2} \quad (VII-2)$$

Se obtienen mediante la expresión (VII-2) y utilizando los valores de  $E_0$  mencionados, anchuras de 5.3 eV y 8.5 eV para las bandas prohibidas del  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  respectivamente.

Para el  $\text{SiO}_2$  el resultado obtenido es comparable con los 9 eV deducidos por otros autores (209) (211). El resultado para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es comparable con 6.2 eV obtenidos con emisión de Rayos X (204) y con 5.8 deducidos de datos de emisión K  $\beta$  (205). Sin embargo, este valor es mucho menor que los 8.5 eV obtenidos a partir de medidas ópticas (212). Estas discrepancias han sido también observadas para el MgO (213), entre datos ópticos y de Rayos X. Una explicación plausible sería la formación de un excitón, debido a la interacción del electrón arrancado con el hueco positivo en el nivel  $L_{2,3}$ . Por tanto, la aparición en las transiciones Auger de excitones característicos del óxido, en la zona de la banda prohibida próxima a la banda de conducción, dan valores aparentes de la banda prohibida, menores que los deducidos a partir de transiciones ópticas interbandas.

### VII-3.- Densidades de Transición

#### VII-3.1.- Oxido de Silicio

En la Fig. (54) además de espectro Auger  $L_{2,3}VV$  autodeconvolucionado, se han representado, las bandas de emisión de rayos X para el  $\text{SiO}_2$  K  $\beta$  (199) (curva b) y  $L_{2,3}$  (200) (curva e), los espectros experimentales obtenidos por fotoemisión UPS (201) (curva c) y XPS (203) (curva d); las líneas que atraviesan la figura representan las posiciones energéticas de los distintos orbitales de enlace que originan las bandas.

En la densidad de transición Auger aparecen picos asociados a los orbitales  $B_z$  (tipo p y tipo s) y  $B_x$  (tipo p) con pequeñas inflexiones correspondientes a  $B_x$  (tipo s) y  $B_y$  (tipo p). La comparación de los resultados aquí representados, con los obtenidos a partir de otras técnicas espectroscópicas es satisfactoria en la posición energé

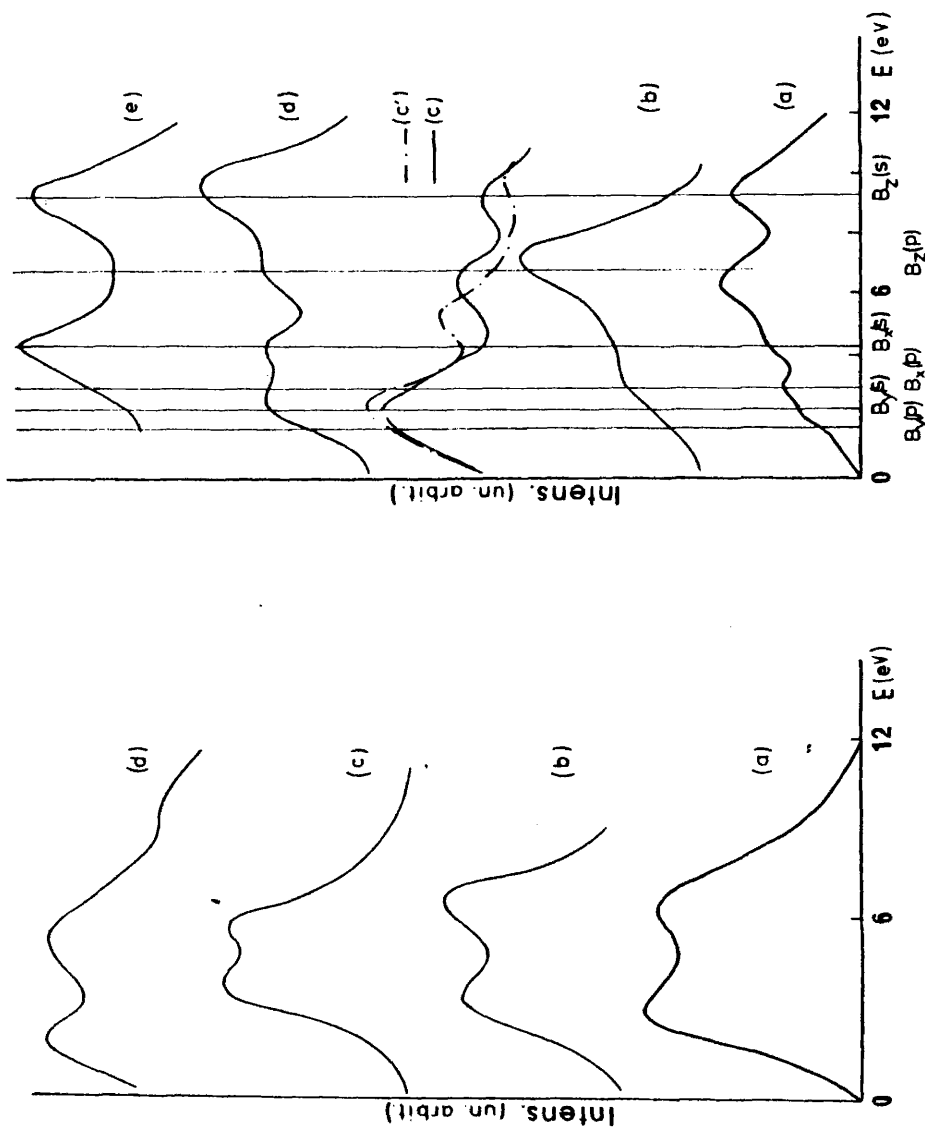


Fig. (54). Densidades de transición obtenidas por autodeconvolución de los espectros Auger  $L_{2,3}VV$  del Al y Si formando óxidos (curvas a), el resto de las curvas corresponden a bandas de valencia obtenidas por otras espectroscopías.

tica de los picos, tal como se muestra en la tabla VII. Las discrepancias en las densidades obtenidas con distintas espectroscopías son consistentes con los efectos de las estructuras de las bandas; en la densidad de transición Auger la intensidad es mucho mayor para orbitales fuertemente enlazados (banda  $B_z$ ), y casi cero para orbitales localizados en el átomo de Oxígeno (banda  $B_y$ ). En resumen, debido al carácter covalente del enlace de la molécula de  $\text{SiO}_2$ , los espectros Auger en que el hueco inicial está localizado en el átomo de Silicio, se originan principalmente por transiciones de la banda fuertemente enlazada, es decir, la parte de enlace se acentúa sobre el resto de la banda de valencia.

### VII-3.2.- Oxido de Aluminio

En la Fig. (54) se han presentado los espectros de fotoemisión del óxido de Aluminio XPS (206) (curva d), las bandas de emisión de rayos X  $K\beta$  (205) (curva c) y  $L_{2,3}$  (204) (curva b), así como los resultados obtenidos de la autodeconvolución de la transición Auger  $L_{2,3}^{VV}$ . La banda de emisión  $K\beta$  se ha posicionado en energía, de acuerdo con el borde de adsorción; mientras que la curva de XPS, se presenta tal como se encuentra en la bibliografía, debido a los efectos superficiales de carga, existe una incertidumbre en la posición absoluta de energía, aunque la distancia entre máximos es correcta.

Las posiciones absolutas de los máximos, recogidas en la tabla VIII, pueden diferir de unos espectros a otros, debido a los efectos de carga superficial anteriormente mencionados. No obstante la distancia entre máximos concuerda en nuestros resultados con los otros analizados, a excepción de la banda de emisión  $K\beta$ , que presenta una distancia entre las posiciones absolutas de los máximos menor en un 30%

TABLA VII

Comparación con las posiciones de los picos de la densidad de estados de la banda de valencia del  $\text{SiO}_2$ .

|                    | XPS<br>(203) | UPS(exp.)<br>(201) | UPS(teor.)<br>(202) | XES(K $\beta$ )<br>(199) | XES(L <sub>2,3</sub> )<br>(200) | AES<br>este trabajo |
|--------------------|--------------|--------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------|
| B <sub>y</sub> (p) | 1.3          | --                 | --                  | --                       | --                              | 1.7                 |
| B <sub>y</sub> (s) | -            | --                 | --                  | --                       | --                              | -                   |
| B <sub>x</sub> (p) | 2.2          | 1.8                | 2.1                 | 2.3                      | --                              | 2.7                 |
| B <sub>x</sub> (s) | 4.0          | --                 | --                  | --                       | 4.0                             | 4.4                 |
| B <sub>z</sub> (p) | 6.9          | 6.2                | 5.3                 | 7.3                      | --                              | 6.3                 |
| B <sub>z</sub> (s) | 10.1         | 9.6                | 9.7                 | --                       | 9.7                             | 9.7                 |

TABLA VIII

Comparación de las posiciones de los picos de la densidad de estados de la banda de valencia del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

|   | XPS<br>(206) | XES(K $\beta$ )<br>(205) | XES(L <sub>2,3</sub> )<br>(204) | AES<br>presente trabajo |
|---|--------------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| Orbitales Oxíg. 2p  | 1.7          | 3.6                      | 3.1                             | 2.8                     |
| Enlace débil sp <sup>2</sup> O híbrido con sp <sup>3</sup> Al.  | 5.2          | 5.7                      | 6.6                             | 6.4                     |
| Enlace fuerte sp <sup>2</sup> O híbrido con sp <sup>3</sup> Al. | 9.7          | -                        | -                               | -                       |
| Distancia entre los máximos principales.                        | 3.5          | 2.1                      | 3.5                             | 3.6                     |

aproximadamente.

A partir del cálculo de bandas semicuantitativo del óxido de Aluminio (207), los picos que aparecen en la densidad de transición Auger pueden asociarse a las dos partes superiores de la banda de valencia; es decir, las correspondientes a orbitales localizados en el átomo de Oxígeno, y a enlaces débiles.

Los espectros de Oxígeno en ambos óxidos son casi idénticos en forma y análogos a los observados comunmente en los compuestos de Oxígeno, como se muestra en las Figs. (52) y (53). Estos espectros son del tipo cuasi-atómico y están dominados por la interacción electrostática y magnética entre los huecos finales (30), lo que impide a partir de ellos obtener información adicional sobre la estructura de bandas del compuesto.

En la densidad de transición Auger del óxido de Aluminio, en contraposición con la del óxido de Silicio, no aparece la parte de la banda fuertemente enlazante, observándose sin embargo la débilmente enlazante y la no enlazante. Este tipo de transición corresponde a un proceso interatómico (23) o cuasi-interatómico, en el sentido, de que la transición se produce con electrones localizados en torno a un átomo diferente del que contiene la vacante inicial. La aparición de estas transiciones en bandas originadas por orbitales  $p$ , sugiere que estos orbitales, aunque prácticamente no participan del enlace, penetran en la esfera del ión metálico (214) favoreciendo de esta forma las llamadas transiciones interatómicas.

La densidad de transición obtenida por otros autores (30) (192) para el MgO muestra que la parte de la banda que interviene en la transición Auger está formada por dos máximos, el primero originado por or

bitales 2p del Oxígeno y el segundo probablemente por orbitales del Magnesio y del Oxígeno o no enlazantes o débilmente enlazantes.

De los resultados obtenidos para ambos óxidos así como, de los resultados existentes del MgO, podemos concluir que las transiciones Auger de óxidos, en que el hueco inicial está en el nivel  $L_{2,3}$  del ión metálico, están condicionadas por el creciente grado de ionicidad de los compuestos, dicho incremento puede correlacionarse con la aparición de transiciones interatómicas y desaparición en la densidad de transición de la parte enlazante de la banda de valencia; lo que parece corresponder con un corrimiento hacia el anión de los electrones en los orbitales de enlace.

### CAPITULO VIII

#### CONCLUSIONES

La investigación realizada en el presente trabajo sobre los fenómenos de oxidación y crecimiento en muestras de Al (111) y Si (111), mediante espectroscopía Auger y LEED, nos ha conducido a las siguientes conclusiones:

- 1) Se han obtenido láminas de Al (111) crecidas epitáxicamente sobre superficies exfoliadas de mica (001), utilizando como técnica la evaporación térmica. Las condiciones de epitaxia son: velocidad de crecimiento 100 Å/seg., presión residual  $\approx 10^{-11}$  Torr, presión durante la evaporación  $\approx 10^{-8}$  Torr y temperatura del sustrato 500°C. Las superficies de las láminas monocristalinas presentan, al igual que las de monocristales de Aluminio masivos, una dilatación en la última capa de un 3% de la distancia entre planos {111} y una estructura electrónica de la banda de valencia análoga a la de dichos monocristales (Cap. III).
- 2) El crecimiento de Silicio sobre sustratos de Al (111) a temperatura ambiente, y para recubrimientos superiores a 1/3 de monocapa, es desordenado, dando lugar a una capa de Silicio amorfo. Sin embargo, para recubrimientos inferiores a 1/3 de monocapa, se produce un crecimiento ordenado en el que los átomos de Silicio se disponen con una periodicidad tres veces mayor que la correspondiente a la red de Aluminio. En contra de la hipótesis expresada por otros investigadores, la interacción Al-Si es relevante, como pone de manifiesto la existencia de transferencia de carga entre átomos de las dos especies químicas. El enlace se forma principalmente por electrones P,

tal como indica la presencia de un máximo en torno a 3 eV en las den  
sidades de transición de la banda de valencia de ambos elementos  
(Cap. III).

- 3) El crecimiento de Silicio sobre sustratos de Al (111) a 200°C origin  
na una aleación ordenada ( 50% Al - 50% Si), cuya estructura crist  
talográfica es la correspondiente al Aluminio (sistema cúbico centrad  
do en las caras). La aleación se produce por sustitución de átomos  
de Silicio en la red de Aluminio y se caracteriza por poseer una ban  
da de valencia no localizada, común para ambos átomos, con particip  
ación colectiva en el enlace de los electrones del Aluminio y del  
Silicio. (Cap. III).
- 4) En las etapas iniciales de la interacción del Oxígeno con la cara  
(111) del Aluminio, y previamente a la formación de óxido, se produc  
ce un estado de quimisorción ordenado de Oxígeno en la superficie  
que conserva la simetría de la misma. Los átomos de Oxígeno se ads  
orben en la superficie o se disponen entre la primera y segunda ca  
pa atómica (incorporación). Los resultados obtenidos de difracción  
de electrones lentos demuestran que, si se produce el fenómeno de in  
corporación, éste viene asociado simultáneamente con un proceso de  
adsorción, es decir, se descarta el modelo de incorporación como me  
canismo único de quimisorción; dichos resultados pueden interpretars  
e por la coexistencia en la superficie, y dentro de la longitud de  
coherencia del haz de electrones, de dos dominios con estructuras  
diferentes; en uno de ellos los átomos de Oxígeno están adsorbidos  
en la superficie, y en el otro se encuentran adsorbidos e incorporad  
os a la misma (Cap. IV).

- 5) El estado de quimisorción de Oxígeno sobre Aluminio (111), además de la resonancia de los niveles  $2P_x$  y  $2P_y$  del Oxígeno ya observada por otros autores, está caracterizado por la existencia de un enlace Al-O entre orbitales  $\pi_g$  del Oxígeno y estados de la banda de valencia del Aluminio; dicho enlace origina en la densidad de transición  $L_{2,3}VV$  Auger un pico situado a 3.25 eV del borde superior de la banda de valencia (Cap. IV).
- 6) La densidad de transición  $L_{2,3}VV$  Auger de la superficie del Silicio (111) con estructura 7x7 presenta dos máximos correspondientes a estados superficiales de la banda de valencia, uno de ellos situado en la zona de energías prohibidas a -0.3 eV del borde superior de la banda de valencia y otro en la parte superior de dicha banda a 1 eV. Estos resultados prueban la validez del modelo estructural, que supone la existencia de un 25% de vacantes en dicha superficie; así como la eficiencia de la espectroscopía Auger para obtener información sobre estados superficiales (Cap. V).
- 7) La reacción de Oxígeno a temperatura ambiente con la superficie de Silicio (111) 7x7 origina un estado de quimisorción correspondiente a 1/3 de monocapa de Oxígeno adsorbido y que, en el rango estudiado ( $P < 10^{-4}$  Torr), es independiente de la dosificación de Oxígeno. Dicho fenómeno se caracteriza por la destrucción del estado superficial, situado en la zona de energías prohibidas de la banda del Silicio, y por la aparición en la densidad de transición de la banda de valencia de dos sub-bandas (a 4 y 10 eV) correspondientes a orbitales moleculares del Oxígeno, orbitales que apenas interaccionan con el sustrato de Silicio. Estos resultados excluyen la adsorción atómica, ya que la existencia de las dos sub-bandas solamente puede

ser explicada mediante un mecanismo de adsorción molecular (Cap. V).

- 8) La oxidación de Silicio a temperatura ambiente, en el rango de presiones en que se ha trabajado ( $10^{-9}$  Torr  $<$  P  $<$   $10^{-4}$  Torr), solamente es posible si la oxidación se activa por bombardeo electrónico. Dicha activación consiste en la disociación de las moléculas de Oxígeno adsorbidas en la superficie dando lugar a iones de Oxígeno positivos. La formación de Óxido supone la destrucción del estado superficial de la banda de valencia del Silicio correspondiente al 25% de vacantes. (Cap. V y VI).
- 9) El espesor de Óxido de Silicio formado, en el rango de presiones utilizado, es del orden de monocapas y depende de la presión de Oxígeno. Durante el proceso de crecimiento existe a través de la capa de Óxido un movimiento de cargas que origina la aparición de un potencial positivo entre las intercaras Si-SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, el cual se refleja en un desplazamiento de todo el espectro Auger hacia la zona de menor energía. (Cap. VI).
- 10) Las curvas de crecimiento de SiO<sub>2</sub>, la dependencia del espesor de Óxido con la presión, así como el comportamiento del potencial existente a través del Óxido con relación a dicho espesor, pueden interpretarse mediante el modelo de crecimiento de Óxidos de Fromhold y Cook, siempre que se incluyan en él los efectos de la densidad de población de donantes y el carácter semiconductor del Silicio. (Cap. VI).
- 11) Las densidades de transición obtenidas para los Óxidos de Aluminio y Silicio permiten determinar las partes, enlazantes y no enlazantes, de la banda de valencia que contribuyen a las transiciones Auger de dichos compuestos. A partir de esta determinación se deduce, siempre

que el hueco inicial se encuentre en el nivel  $L_{2,3}$  del catión, que al incrementarse el grado de ionicidad de los compuestos ( $SiO_2 - Al_2O_3$ ) hay una mayor contribución de las transiciones interatómicas a los espectros Auger lo que se refleja en la desaparición de la parte enlazante en la densidad de transición. Este hecho parece corresponder a un corrimiento de los electrones, que participan en el enlace, hacia el anión del compuesto. (Cap. VII).

BIBLIOGRAFIA

- (1) M.A. Van Hove and S.Y. Tong. "Surface Crystallography by LEED" Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1978)
- (2) J.E. Rowe and J.C. Phillips. Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 1315
- (3) J.R. Chelikowsky, M. Schluter, S.G. Lonie and M.L. Cohen. Solid State Commun 17 (1975) 1103
- (4) N.R. Avery. Phys. Rev. Lett 32 (1974) 1284
- (5) H. Huijser, J. Van Laar. Surf. Sci. 52 (1975) 202
- (6) B. Feverbacher and B. Fitton. "Electron Spectroscopy for Surface Analysis (Springer-Verlag) New York (1977) p. 151
- (7) F. Jona and P.M. Marcus. "Comments on Solid State Physics 8 (1977) 1
- (8) J.A. Strozier, Jr., D.W. Jepsen and F. Jona. "Surface Physics of Material Vol. 1, Academic Press, New York (1975) p. 1
- (9) S.Y. Tong. "Progress in Surface Science" Vol. 7, Pergamon Oxford (1975)
- (10) C.B. Duke, "Dynamic Aspect of Surface Physics" "Proceeding of the International School of Physics Enrico Fermi". Course LVIII, Bologna (1974) pp. 52-249
- (11) C.B. Duke, Comments Solid State Phys. 6 (1975) 141
- (12) C.B. Duke. "Surface Effects in Crystals Plasticity". R.M. Latanision and J.F. Fourier Noordhoff, Leyden (1977) p. 165.
- (13) J. Geiger, Elektronen un Festkorper U. 128 Sammlung Vieweg, Braunschweig (1968)

- (14) J.B. Pendry "Low Energy Electron Diffraction". Academic Press. New York (1974)
- (15) J.L. Dehmer and D. Dill. Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 213
- (16) C.B. Duke. LEED: Surface Structures of Solids. Vol. II. Editado por M. Laznicka (Union of Czech. Mathematicians and Physicists Prague (1972) pp. 8
- (17) F. Jona. J. Appl. Phys. Vol. 42 N6 (1971) 2557
- (18) P. Auger. J. Phys. Radium 6 (1925) 205
- (19) J.J. Lander. Phys. Rev. 91 (1953) 1382
- (20) L.A. Harris J. Appl. Phys. 39 (1968) 1419
- (21) P.W. Palmberg. Anal. Chem. 45 (1973) 549A
- (22) C.C. Chang "Characterization of Solid Surfaces" Plenum N.Y. (1974) Surface Sci. 48 (1975)9 and C.C. Chang, D.M. Boulin. Surface Sci. 69 (1977) 227
- (23) M. Salmeron, A.M. Baró and J.M. Rojo. Phys. Rev. B 13 (1976) 4348
- (24) C.J. Powell. Phys. Rev. Lett. 30 (1973) 1179
- (25) S.P. Kowalczyk, R.A. Pollak, F.R. Mc. Feely, L. Ley and D.A. Shirley. Phys. Rev. B 8 (1973) 2387
- (26) L.O. Yin, I. Adler, T. Tsang, M.H. Chen, D.A. Ringers and B. Cra<sub>semann</sub>. Phys. Rev. A 9 (1974) 1070
- (27) C.J. Powell and A. Mandl. Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 1153
- (28) P.J. Bassett, T. Gallon, J.A.D. Matthew and M. Prutton. Surf. Sci. 35 (1973) 63

- (29) A.M. Baró. M. Salmeron and J.M. Rojo. J. Phys. F 5 (1975) 826
- (30) M. Salmeron, A.M. Baró and J.M. Rojo. Surf. Sci. 53 (1975) 689
- (31) H.D. Hagstrum. Phys. Rev. 150 (1966) 495
- (32) G.F. Amelio and J. Scheibner. Surf. Sci. 11 (1968) 242
- (33) G.F. Amelio. Surf. Sci. 22 (1970) 301
- (34) S. Ferrer, A.M. Baró and M. Salmeron. Sol. St. Commun. 16 (1975) 651
- (35) J. Tejada, M. Cardona, N.J. Shevchik, D.W. Langer and E. Schonherr. Phys. Stat. Solidi B 58 (1973) 189
- (36) V. Martínez. J. Elect. Spect. and Relat. Phen. 17 (1979) 33
- (37) J.A. Tagle, V. Martínez, J.M. Rojo and M. Salmeron. Surf. Sci. 77 (1978) 77
- (38) F. Soria. "Tesis Doctoral" 1977 Univ. Complutense de Madrid.
- (39) M.C. Muñoz. "Tesina de Grado" 1976. Univ. Complutense de Madrid.
- (40) E.N. Sickafus. Phys. Rev. B 16 (1977) 1436
- (41) E.N. Sickafus. Rev. Sci. Instr. 42 (1971) 933
- (42) F. Herman and S. Skillman "Atomic Structure Calculations". Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.Y. (1963)
- (43) E. Clementi J.B.H. J. of Rese. and Dev. 9 (1965)2
- (44) E. Clementi and C. Roetti "Atomic data and nuclear data tables" V 4 (1974) 178
- (45) J.C. Slater. Phys. Rev. 81 (1951) 385
- (46) P.A.M. Dirac. Proc. Camb. Phil. Soc. 26 (1930) 376

- (47) W. Kohn and L.J. Sham. Phys. Rev. 140 A (1965) 1133 y 145 (1966) 561
- (48) R. Gaspar. Act. Phys. Acad. Sci. Hung 3 (1954) 263
- (49) L. Hedin and S. Lundquist. J. Phys. C 4 (1971) 2064
- (50) T.V. Barker. J. Chem. Soc. Trans. 89 (1906) 1120; Mineral. Mag. 14 (1907) 235 y 2 Kristallogr. 45 (1908) 1
- (51) L. Royer. Bull. Soc. Fr. Mineral Crist. 51 (1928) 7
- (52) J.H. Van der Merwe. Discuss Faraday Soc. 5 (1949) 201
- (53) L. Bruck. Ann. Phys. Leipzig 26 (1936) 233
- (54) D.W. Pashley. Aduan. Phys. 5 (1956) 173
- (55) E. Bauer. Z. Kristallogr. 110 (1958) 372
- (56) F.C. Frank and J.H. Van der Merwe. Proc. Roy. Soc. A 198 (1949) 205; 198 (1949) 216 y 200 (1949) 125
- (57) G.A. Bassett. Phil. Mag. 3 (1958) 1042
- (58) C. Sella, P. Confeaud and J.J. Trillat. C.R. Acad. Sci. Paris 249 (1959) 1987
- (59) D.W. Pashley. Aduan. Phys. 14 (1965) 327
- (60) J.W. Matthews. Phys. Thin Films 4 (1967) 137
- (61) J.J. Lander, J. Morrison. Surf. Sci. 4 (1966) 241
- (62) T.E. Gallor, Ig. Higginbothan, M. Prutton, H. Tokutaka. Thin Solid Films 2 (1968) 369
- (63) P.W. Palmberg and T.N. Rhodin. J. Phys. Chem. 49 (1968) 134
- (64) P.W. Palmberg, T.N. Rhodin and C.J. Todd. Appl. Phys. Lett. 10

- (1967) 122 y 11 (1967) 33
- (65) J.W. Matthews "Epitaxial Growth" Academic Press. New York (1975)
- (66) R.W. Berry, P.M. Hall and M.T. Harris. "Thin Film Technology" D. Van Nostrand Company INC (1968) New York
- (67) K.L. Chopra "Thin Film Phenomena" Mc.Graw Hill (1969)
- (68) S. Ino, D. Watanabe and S. Ogawa. J. Phys. Soc. Japan 17 (1962) 1074; 19 (1964) 881
- (69) J.W. Matthews and E. Grunbaum. Appl. Phys. Lett. 5 (1964) 106  
y Phil. Mag. 11 (1965) 1233
- (70) A. Kubovy, M. Janda. Thin Solid Films 42 (1977) 169
- (71) J. Fridrich. Thin Solid Films 7 (1971) 277
- (72) M. Vulli. Vacuum V 26 N3 (1976) 105
- (73) G.D. Neelkanth, P.A. Therezinha and K.P. Bijoy. Thin Solid Films 44 (1977) 29
- (74) R. Veijkovic and P. Bibovic. Vacuum V 27 N3 (1977) 141
- (75) K. Reichelt and Sriraman, Srinivasan. Thin Solid Films 30 (1975) L7
- (76) G. Dumpich and E.F. Wassermann. Surf. Sci. 33 (1972) 203
- (77) R. Ludeke, L.L. Chang and L. Esaki. Appl. Phys. Lett. V 23 N4 (1973) 201
- (78) W.R. Wagner. Surf. Sci. 41 (1974) 591
- (79) J.O. Porteus and W.N. Faith. Phys. Rev. B, V 8 N2 (1973) 491
- (80) J.J. Lander and J. Morrison. Surf. Sci. 2 (1964) 553

- 15
- (81) F. Jona. J. Phys. Chem. Solids 28(1967) 2155
  - (82) M. Suleman and E.B. Pattinson. J. Phys. F (Metal Phys.) 1 (1971)  
L21
  - (83) V. Stary. Czech. J. Phys. B 26 N6 (1976) 882
  - (84) F. Jona. J. Appl. Phys. V 44 N9 (1973) 4240
  - (85) F. Jona. J. Appl. Phys. V 42 N6 (1971) 2557
  - (86) F. Jona. J. Appl. Phys. V 44 N1 (1973) 351
  - (87) S.S. Lau, Z.L. Liao, M.A. Nicolet and J.W. Mayer. J. Appl. Phys.  
V 48 N3 (1977) 917
  - (88) J.J. Bellina Jr., J. Vac. Sci. Technol. V 11 N6 (1974) 1133
  - (89) J.R. Chelikowsky. Phys. Rev. B V 16 N8 (1978) 3618
  - (90) G. Margaritondo, J.E. Rowe and S.B. Christman. Phys. Rev. B V 14  
N12 (1976) 5396
  - (91) H.C. Card and K.E. Singer. Thin Solid Films 28 (1975) 265
  - (92) K. Nakamura, M.A. Nicolet and J.W. Mayer. J. Appl. Phys. V 46 N11  
(1975) 4678
  - (93) J.M. Harris, R.J. Blatther, I.D. Ward, C.A. Evans Jr., J.L. Fra  
ser, M.A. Nicolet and C.L. Ramiller. J. Appl. Phys. V 48 N7 (1979)  
2897
  - (94) J.O. Mc. Caldin and H. Sankon. Appl. Phys. Lett. V 19 N12 (1971)  
524 y V 20 N4 (1972) 171
  - (95) J. Collins Smithells. "Metals Reference Book" Butterworths, Wash  
ington V 2 (1962) pp. 589 y 603

- (96) J.L. de Segovia. *Electr. Fis. Apli.* 9 (1966) 35
- (97) D.T. Quinto and W.D. Robertson. *Surf. Sci.* 27 (1971) 645
- (98) B.D. Powell and D.P. Woodruff. *Surf. Sci.* 33 (1972) 437
- (99) L.H. Jenkins and M.F. Chung. *Surf. Sci.* 28 (1971) 409
- (100) S.A. Flodström, R.Z. Bachrach, R.S. Bauer, J.C. Mc. Menamin and S.B. Hagström. *J. Vac. Sci. Technol* 14 1 (1977) 303
- (101) L. Hagen and A.J. Giick. *Phys. Rev. B* V 13 N4 (1976) 1580
- (102) J.O. Porteus and W.N. Faith *Phys. Rev. B* V 12 N6 (1975) 2097
- (103) B.J. Powell and J.B. Swan. *Phys. Rev.* 115 (1959) 869
- (104) A.G. Mathewson and H.P. Mters. *J. Phys. F. (Met. Phys.)* 2 (1972) 403
- (105) J.J. Melles, L.E. Davis and L.L. Levenson. *Phys. Rev. B* V 9 N11 (1974) 4618
- (106) P. Leonard. *J. Phys. F. (Metal Phys.)* V 8 N3 (1978) 467
- (107) H. Neddermeyer. *Z. Phys.* 271 (1974) 329
- (108) Y. Baer and G. Busch. *Phys. Rev. Lett.* 30 N7 (1973) 280
- (109) C.J. Powell. *Phys. Rev. Lett.* 30 (1973) 1179
- (110) J. Fitchek and S.M. Bose. *Phys. Letters* 54 A (1975) 460
- (111) F. Jona. *IBM J. Res. Develop* (1970) 444
- (112) C. Kittel, "Introduction to Solid State Phys." 5<sup>a</sup> ed. Wiley N.Y. (1976) p. 126
- (113) D.W. Jepsen, P.M. Marcus and F. Jona. *Phys. Rev. B* V 6 N10 (1972) 3684

- (114) G.E. Laramore and C.B. Duke. Phys. Rev. B V 5 N2 (1972) 267
- (115) E.A. Wood. J. Appl. Phys. 35 (1964) 1306
- (116) N.D. Lang and A.R. Williams. Phys. Rev. Lett. V 37 N4 (1976) 212
- (117) S.M. Bedair, F. Hofman and H.P. Smith. J. Appl. Phys. 39 (1968) 4026; S.M. Bedair and H.P. Smith. J. Appl. Phys. 42 (1971) 3616
- (118) N.D. Lang and A.R. Williams. Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 531
- (119) K.Y. Yu, J.N. Miller, P. Chye and W.E. Spicer. Phys. Rev. B 14 (1976) 1446
- (120) V.K. Agarwala and T. Fort, Surf. Sci. 45 (1974) 470; 48 (1975) 527; y 54 (1976) 60
- (121) C. Benndorf, H. Seidel and F. Thieme. Surf. Sci. 67 (1977) 469
- (122) S.A. Flodström, L.G. Petersson and S.B. Hagstrom. J. Vac. Sci. Technol 13 (1976) 280, Solid State Communi. 19 (1976) 257
- (123) C.W.B. Martinson, L.G. Petterson, S.A. Flodstrom and S.B.M. Hags trom. "Proc. Inter. Photoemission, Symposium" Noordwijk E.S.A. sp 118 (1976) 177
- (124) R.Z. Bachrach, S.A. Flodstrom, R.S. Bauer, S.B.M. Hagstrom and D.J. Chadi. J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 488
- (125) P.O. Gartland. Surf. Sci. 62 (1977) 183
- (126) A.M. Bradshaw, P. Hofman and W. Wyrobish. Surf. Sci. 68 (1977) 269
- (127) A.M. Bradshaw, W. Domcke and L.S. Cederbaum. Phys. Rev. B 16 (1977) 1480
- (128) S.A. Flodström, B.Z. Bachrach, R.S. Bauer and S.B.M. Hagström,

- 100
- "Proc. 7th Intern. Vacuum Congr. and Proc. 3rd Intern. Conf. on Solid Surfaces" Viena (1977) p. 869 y Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 1282
- (129) W. Eberhardt and C. Kunz. Surf. Sci. 75 (1978) 709
- (130) I.P. Batra, S. Ciraci. "Proc. 7th Intern. Vac. Congr. and 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces" Viena (1977) p. 1141
- (131) S.A. Flodström, C.W.B. Martinson, R.Z. Bachrach, S.B.M. Magström and R.S. Bayer. Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 907
- (132) P. Hofmann, K. Horn, A.M. Bradshaw, C.V. Muschwitz and K. Jacobi, en prensa.
- (133) C.W.B. Martinson and S.A. Flodström. Surf. Sci. 80 (1979) 306
- (134) P. Hofmann, W. Wyrobish and A.M. Bradshaw. Surf. Sci. 80 (1979) 344
- (135) J.E. Boggio and R.C. Plumb Jr. J. Chem. Phys. 44(1966) 1081 y J.E. Boggio. Surf. Sci. 14 (1969) 1
- (136) M. Chen, I.P. Batra and C.R. Brundle, aceptado para publicación en J. Vac. Sci. Technol.
- (137) C.J. Powell and J.B. Swan. Phys. Rev. (1960) 118
- (138) H. Ibach and J.E. Rowe. Surf. Sci. 43 (1974) 481
- (139) T. Sakurai and H.D. Hagstrum. Phys. Rev. B 12 (1975) 5349
- (140) J.E. Rowe. Solid State Commun. 17 (1975) 673
- (141) W.E. Spicer in "Chemistry and Phys. of Solid Surfaces" C.R.C. Press, 1976, p. 235

- (142) C.M. Garner, I. Lindau, J.N. Milla, P. Pianetta and W.E. Spicer. J. Vac. Sci. Technol 14 (1977) 372
- (143) H. Ibach and J.E. Rowe. Phys. Rev. B 9 (1974) 1951 y 10 (1974) 710
- (144) C.M. Garner, I. Lindau, C.Y. Su, P. Pianetta, J.N. Miller and W.E. Spicer. Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 403
- (145) K.C. Pandey and J.C. Phillips. Phys. Rev. B 13 (1976) 750
- (146) K.C. Pandey. Phys. Rev. B 14 (1976) 1557
- (147) K.C. Pandey. J. Vac. Sci. Technol 15 (1978) 440
- (148) W.A. Goddar III, A. Redondo, T.C. Mc. Gill, Solid State Commun 18 (1978) 981
- (149) W.A. Goddar III, J.J. Barton, A. Redondo and T.C. McGill. J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 1274
- (150) M. Schlüter, J.R. Chelikowsky, S.G. Lo ie and M.L. Cohen. Phys. Rev. Letter V 34 N22 (1975) 1385
- (151) D.E. Eastman and W.D. Grobman. Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 1378
- (152) L.F. Wagner and W.E. Spicer. Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 1381
- (153) J.E. Rowe, M.M. Traum and N.V. Smith. Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 1333
- (154) J.E. Rowe and M. Ibach. Phys. Rev. Lett 31 102 (1972)
- (155) R. Ludeke and L. Esaki. Phys. Rev. Lett. 33, 653 (1974)
- (156) D.E. Eastman and J.L. Freeouf. Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 1624
- (157) J.J. Lander and J. Morrison. J. Chem Phys. 37 (1962) 729

- (158) K.C. Pandey, T. Sakurai and M.D. Hagstrum. Phys. Rev. Lett. 35 (1976) 1728
- (159) A.R. Lubinsky, C.B. Duke, B.W. Lee and P. Mark. Phys. Rev. Lett. 36 (1976) 1058
- (160) P. Mark, G. Cisneros, M. Bonn, A. Kakn, C.B. Duke, A. Paton and A.R. Lubinsky. J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 910
- (161) N.R. Hansen and D. Haneman. Surf. Sci. 2 (1964) 566
- (162) P. Mark, J.D. Levine and S.H. McFarlane. Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 1408
- (163) R. Ludeke and A. Koma. Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 1170; A. Koma and R. Ludeke. Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 107
- (164) G. Hollinger, Y. Jugnet, P. Pertosa, L. Porte and T.M. Due. Chem. Phys. Lett. 36 (1975) 441 y Proc. 7th Intern. Vac. Congr. and 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (1977) p. 2229
- (165) J.E. Rowe, G. Margaritondo, H. Ibach and H. Froitzheim. Solid State Commun 20 (1976) 277
- (166) N.R. Avery. Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 1284
- (167) E.A. Irene and J. Van der Meulen. J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1380; E.A. Irene and R. Chez. J. Electrochem Soc. 124 (1977) 1757
- (168) J.F. Wager and Wilnsen. J. Appl. Phys. 50 (1979) 874
- (169) S.I. Raider, R. Flitsch and M.J. Palmer. J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 413
- (170) P.J. Jorgenser. J. Chem. Phys. 37 (1962) 874
- (171) B.E. Deal and A.S. Grove. J. Appl. Phys. 36 (1965) 3770

- (172) J. Blanc. Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 424
- (173) A. Lora Tamayo, E. Dominguez, E. Lora Tamayo and J. Llabrés.  
Appl. Phys. 17 (1978) 79
- (174) A.T. Fromhold Jr. and E.L. Cook. Phys. Rev. 158 (1967) 600 and  
A.T. Fromhold Jr. "Theory of metal oxidation" North-Holland N.Y.  
(1976)
- (175) N.F. Mott. Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 1175; 36 (1940) 472  
y N. Cabrera and N.F. Mott. Rept. Progr. Phys. 12 (1949) 163
- (176) C. Wagner. Z. Physik Chem. B 21 (1933) 25
- (177) D.C. Jackson, T.E. Gallon and A. Chambers. Surf. Sci. 36 (1973)  
395
- (178) M.P. Seah. Surf. Sci. 40 (1973) 595; 32 (1972) 703
- (179) G.E. Becker and H.D. Hagstrum, J. Vacuum Sc. Technol. 11 (1974)  
284
- (180) R.L. Gerlach and A.R. Ducharme. Surf. Sc. 32 (1972) 329
- (181) P.J. Feibelman. Phys. Rev. B 7 (1973) 2305
- (182) T.E. Gallon. J. Phys. D (Appl. Phys.) 5 (1972) 822
- (183) C.R. Helms, Y.E. Strausser and W.E. Spicer. Appl. Phys. Lett.  
V 33 N8 (1978) 767 y S.A. Schwarz, C.R. Helms, W.E. Spicer and  
N.J. Taylor. J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 227
- (184) C.T. Kirk and E.E. Huber Jr. Surf. Sci. 9 (1968) 217
- (185) J.E. Boggio. J. Chem. Phys. 53 (1970) 3544
- (186) T.E. Madey and J.T. Yates. J. Vac. Sci. Technol 8, (1971) 525;

- D. Menzel, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* 9 (1970) 255; T.E. Ma  
dey *Surface Sci.* 33 (1972) 355; S. Thomas. *J. Appl. Phys.* 45  
(1974) 161.
- (187) N. García García "Tesis Doctoral". Universidad Autónoma de Ma-  
drid (1975).
- (188) F.J. Norton. *Nature* 171 (1961) 701
- (189) J. Blanc. *Appl. Phys. Lett.* 33 (5) (1978) 424
- (190) S.T. Pantelides and W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* V 13 N6 (1976)  
2667
- (191) L. Pauling. "The Nature of Chemical Bond" 3rd ed. Cornell Univer-  
sity Press. Ithaca N.Y. 1960
- (192) M. Cardona, J. Tejada, N.J. Schevchick and D.W. Langer. *Phys.*  
*Status Solidi B* 58 (1973) 483
- (193) P.H. Citrin, J.E. Rowe and S.B. Christman. *Phys. Rev. B* V 14 N6  
(1976) 2642
- (194) L.S. Pauling. *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 1010
- (195) H.R. Philipp. *Solid State Commun.* 4 (1966) 73
- (196) K. Platzoder. *Phys. Status Solidi* 29 (1968) K63
- (197) O.A. Ershov, D.A. Goqanov and A.P. Lukirskii. *Sov. Phys. Solid*  
*State* 7 (1966) 1903
- (198) O.A. Ershov and A.P. Lokirskii. *Sov. Phys. Solid. State* 8 (1967)  
1699
- (199) G. Klein, H.U. Chun. *Phys. Status Solidi B* 49 (1972) 167
- (200) G. Weich, in. *Soft-X Ray Band Spectra*. Edit. D.J. Fabian (*Acade*

mic Press, New York, 1968)

G.A.D. Collins, D.W.J. Cruickshank and A. Breeze. *J. Chem. Soc. Faraday Trans II* **68** (1972) 189

- (201) B. Fischer, R.A. Pollak, T.H. DiStefano and W.D. Grobman. *Phys. Rev. B* **15** (1977) 3193
- (202) S.T. Pantelides. *J. Vac. Sci. Tech.* **14** (1979) 965
- (203) T.H. DiStefano and D.E. Eastman. *Phys. Rev. Letters.* **27** (1971) 1560
- (204) V.A. Fomichev. *Soviet Phys. Solid State* **8** (1967) 2312
- (205) C.G. Good and D.L. Gleen. *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 5377
- (206) A. Balzarotti and Bianconi. *Phys. Status Solidi B* **76** (1976) 689
- (207) M.H. Ryley. *J. Phys. Chem. Solids* **31** (1970) 1041
- (208) Y.E. Strausser and J.S. Johannessen (NBS, special publication 400-23 ARPA/NBS Work-shop IV) *Surface Analysis for Silicon devices held at NBS. Gaithersbourg, Maryland, April 1975 (Issued March 1976)*
- (209) T.D. DiStefano and D.E. Eastman. *Solid. State Commun* **9** (1971) 2259
- (210) A. Joshi, L.E. Davis and R.W. Palmberg in *Methods of Surface Analysis*, Ed. A.W. Czanderna (Elsevier, Amsterdam, 1975) p. 166
- (211) E. Loh. *Solid State Commun* **2** (1964) 269
- (212) E.T. Arakawa and M. W. Williams. *J. Phys. Chem. Solids* **29** (1968) 735
- (213) V.A. Fomichev, T.H. Zimkina and I.I. Zhwa. *Soviet Phys. Solid*

124

State 10 (1969) 2421

(214) J.A. Tossell. J. Phys. Chem. Solids V 36 (1975) 1273



BIBLIOTECA