

ORIGINAL



**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

**Estudio del crecimiento de películas
delgadas de Co sobre Si(100) y SiO₂,
así como su interacción con O₂**

Guillermo A. Benitez

2001

CONACION.....

A.....

Fecha.....

Inv. E..... Inv.....

TESIS
Nº 989

57049



**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

**Estudio del crecimiento de películas
delgadas de Co sobre Si(100) y SiO₂,
así como su interacción con O₂**

Guillermo A. Benitez

2001

DEPOSICION.....
A.....
Fecha... 11-08-03
Inv. B..... Inv..... B. S.F.099

(043.2)
TESIS
00989

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1° subsuelo
biblioteca@exacfas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-6977/79 int. 129



DEX-57049

Guillermo A. Benitez

**Estudio del crecimiento de películas
delgadas de Co sobre Si(100) y SiO₂,
así como su interacción con O₂**

Tesis dirigida por: **Prof. Dr. José María Heras**

Realizada en el
**Instituto de Investigaciones Físicoquímicas
Teóricas y Aplicadas, INIFTA**

**A Marisa
y a mis Padres**

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento a:

Prof. Dr. José María Heras, por su valioso apoyo, guía y presencia permanente durante el desarrollo de este trabajo. Por su generosidad al transmitir su experiencia académica y habilidad experimental.

Dra. Lidia Viscido, por su colaboración académica y constante aliento e incentivo.

Dr. Luis Demetrio López-Carreño y Lic. Jorge Luis Carelli, por las horas de trabajo compartidas y fructíferas discusiones tanto de aspectos científicos relacionados con este trabajo de tesis como así también de experiencias cotidianas. En el caso de LDL-C por el enriquecedor intercambio cultural argentino - colombiano.

Al Dr. Alejandro Jorge Arvía, Director del INIFTA..

A los investigadores, personal de apoyo, administrativo y de servicios del INIFTA.

A las Autoridades de la Universidad Nacional de La Plata.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo económico.

" Es conveniente recordar que nosotros (seres tridimensionales) nunca tocamos o vemos un cuerpo sólido; sólo vemos la superficie y tocamos la superficie. Si quitamos la superficie que vimos o tocamos primero, llegamos a otra superficie, y así sucesivamente."

Charles Howard Hinton, 1885

CONTENIDO

I.	INTRODUCCION	1
I.1.	CONSIDERACIONES GENERALES.....	1
I.1.1.	Aplicaciones	1
I.2.	CONCEPTOS BÁSICOS.....	4
I.2.1.	Definición de algunos términos, unidades y símbolos	4
I.2.2.	Adsorción	6
I.2.3.	¿Por qué es necesario el Ultra Alto Vacío?.....	7
I.2.4.	Fases superficiales	8
I.2.5.	Películas delgadas	8
I.3.	TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE SUPERFICIES.....	13
I.3.1.	Listado de técnicas sensibles a la superficie	14
I.3.2.	Espectroscopías electrónicas.....	17
I.3.3.	Espectroscopía de electrones Auger	19
I.3.4.	Espectroscopía de fotoelectrones (XPS).....	26
I.3.5.	Decapado con iones.....	27
I.4.	OJETIVOS.....	30
I.5.	ESTADO ACTUAL DE LA INVESTIGACIÓN	31
I.5.1.	Silicio y óxidos de silicio.....	31
I.5.2.	La Interfase Co/Si.....	33
I.5.3.	El sistema Co/O ₂	35
II.	EXPERIMENTAL	39
II.1.	EQUIPOS UTILIZADOS	39
II.1.1.	Sistema de Ultra Alto Vacío	39
II.1.2.	Espectroscopía Auger.....	42
II.1.3.	Medida de cambios de función trabajo con un analizador de espejo cilíndrico (CMA)..	49
II.1.4.	Cañón de iones.....	49
II.1.5.	Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)	51
II.1.6.	Espectroscopía de fotoelectrones (XPS).....	52
II.2.	SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS	54
II.3.	SUAVIZADO DE ESPECTROS	55

III. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DE COBALTO SOBRE SILICIO (100)	57
III.1. GENERALIDADES.....	57
III.2. EL ESPECTRO AUGER DEL Si.....	58
III.3. LIMPIEZA Y CARACTERIZACIÓN DEL Si(100)	61
III.4. DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE LOS DEPÓSITOS	62
III.5. CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE Co SOBRE Si(100) EN AUSENCIA DE OXÍGENO.....	64
III.5.1. Evolución del espectro Auger durante el depósito.....	65
III.5.2. Decapado de la película de Co.....	69
III.6. CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE Co SOBRE Si EN PRESENCIA DE OXÍGENO.....	72
III.7. CONCLUSIONES.....	76
IV. FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE Co SOBRE SiO₂	79
IV.1. GENERALIDADES.....	79
IV.2. PREPARACIÓN DEL SUSTRATO DE SiO ₂ POR BOMBARDEO CON O ₂ ⁺	79
IV.2.1. El espectro Auger del SiO ₂	80
IV.2.2. Evolución del espectro Auger del Si durante el bombardeo con O ₂ ⁺	81
IV.2.3. Efecto del haz de electrones sobre la película de SiO ₂	83
IV.3. ÓXIDO DE SILICIO DEPOSITADO POR ABLACIÓN LASER (PLD).....	85
IV.4. CRECIMIENTO DE Co SOBRE ÓXIDO DE SILICIO POR ABLACIÓN LASER	86
IV.5. CRECIMIENTO DE Co SOBRE ÓXIDO DE SILICIO POR EVAPORACIÓN.....	90
IV.5.1. Estabilidad térmica de las películas de Co.....	92
IV.6. CONCLUSIONES.....	95
V. ADSORCIÓN DE OXÍGENO SOBRE Co/SiO₂/Si(100)	97
V.1. GENERALIDADES	97
V.2. EL ESPECTRO AUGER DEL ÓXIDO DE COBALTO.....	98
V.3. EVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS AUGER DURANTE LA ADSORCIÓN DE O ₂ SOBRE Co/SiO ₂ /Si	
101	
V.3.1. Suavizado de los espectros	101
V.3.2. Adsorción a 300 K.....	104
V.3.3. Adsorción a 130 K.....	108
V.4. CAMBIOS EN LA FUNCIÓN TRABAJO DE LA SUPERFICIE DURANTE LA ADSORCIÓN DE O ₂	110
V.5. CONCLUSIONES.....	113

VI. RESÚMEN DE CONCLUSIONES Y PROSPECTIVAS.....	115
VI.1. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE COBALTO SOBRE SILICIO (100) ...	115
VI.2. FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE CO SOBRE SiO ₂	115
VI.3. ADSORCIÓN DE OXÍGENO SOBRE Co/SiO ₂ /Si(100).....	116
VI.4. PROSPECTIVAS	118
VII. BIBLIOGRAFÍA.....	119

I. INTRODUCCIÓN

I.1. Consideraciones generales

Gran parte de los fenómenos de interés tecnológico involucran procesos que ocurren en una interfase. Este tipo de procesos abarca una amplia gama de sistemas, desde los biológicos, que presentan generalmente una gran relación área/volumen, pasando por catalizadores, intercambiadores iónicos, etc., hasta dispositivos microelectrónicos. Todos éstos operan en ambientes que pueden ser muy distintos y por lo tanto son distintas las técnicas empleadas para su preparación y estudio.

Generalmente suele dividirse la fisicoquímica de superficies según el tipo de interfase que se estudie: sólido-gas, sólido-líquido, gas-líquido, o sólido-sólido. El motivo de esta división no es una diferencia fundamental en los fenómenos fisicoquímicos que se estudian sino que se debe a las técnicas utilizadas, que son muy diferentes. La mayor parte de las técnicas que proveen información a escala molecular sólo son aplicables a interfases gas-sólido. Por supuesto a este nivel los estudios deben realizarse sobre superficies perfectamente caracterizadas y en ambientes controlados. Los resultados pueden ser aplicables directamente en ciertos campos, como por ejemplo en microelectrónica donde suele trabajarse con sustratos monocristalinos (generalmente Si) o depósitos metálicos crecidos epitaxialmente y encapsulados en vacío. Pero en otros campos las condiciones de operación son muy diferentes a las del estudio básico. En los últimos años se ha centrado el interés en tratar de cubrir la brecha existente entre la investigación básica y la aplicación tecnológica.

I.1.1. Aplicaciones

En la actualidad son muy pocas las industrias que pueden prescindir de la fisicoquímica de superficies (ver Figura I.1). La variedad y complejidad de aplicaciones es muy grande, entre otras pueden mencionarse: Corrosión,

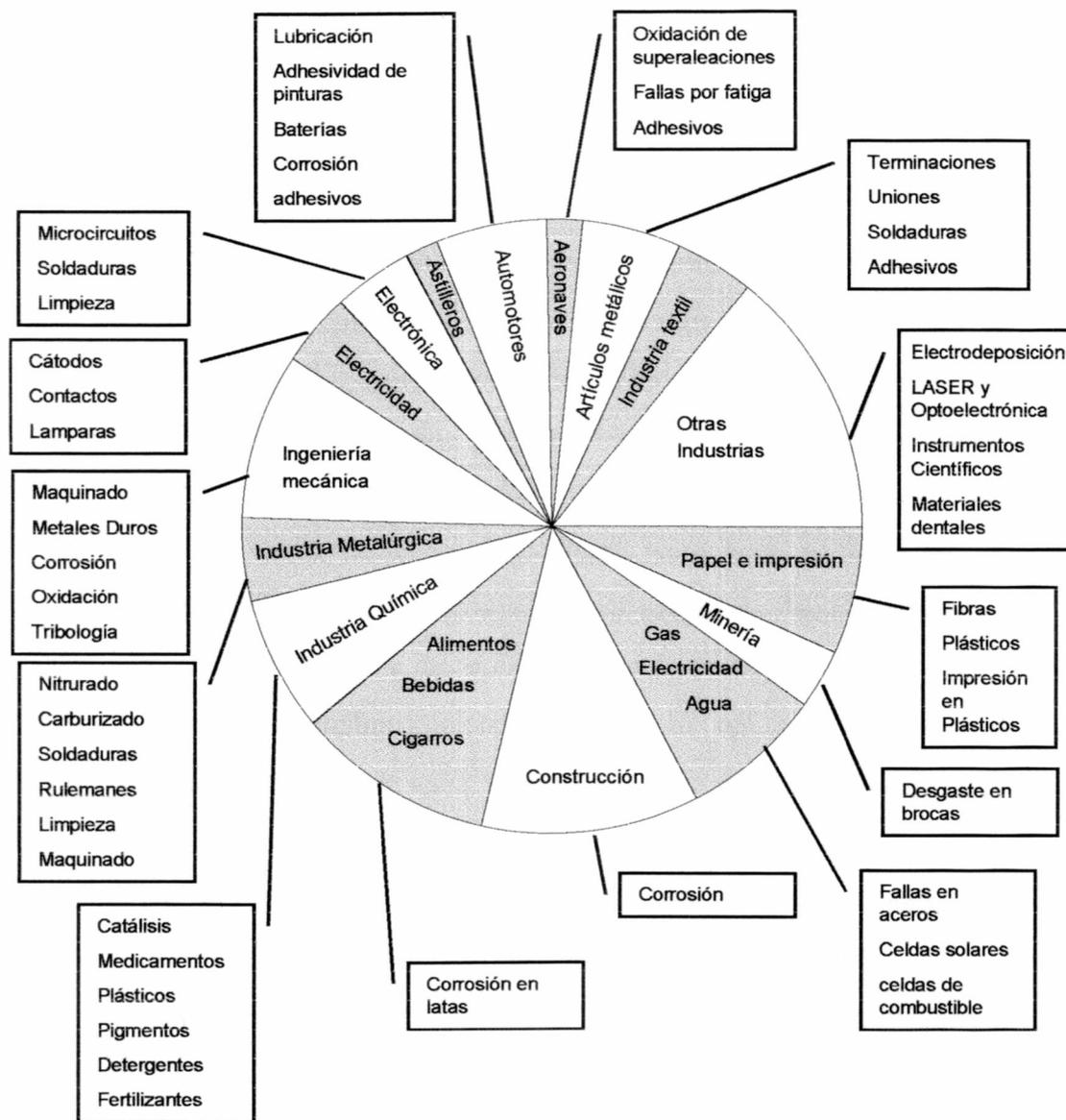


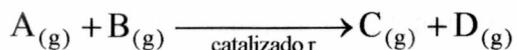
Figura I.1. Aplicaciones del análisis de superficies en el sector industrial [1].

Microelectrónica, Conversión de energía y *Catálisis*. Esta última es la principal orientación del presente trabajo.

La palabra catálisis fue utilizada por primera vez por Berzelius en 1836 para describir un conjunto de observaciones experimentales, entre ellas la descomposición del amoníaco sobre ciertos metales (Thenard, 1813) y el efecto del dióxido de manganeso sobre la velocidad de descomposición del clorato de potasio (Dobereiner, 1825). Berzelius postuló que dichas reacciones podían ocurrir en la superficie de

sólidos siempre que éstos tuvieran una *fuerza catalítica* . Desde entonces hasta nuestros días se vienen realizando infinidad de estudios que intentan comprender el fenómeno de catálisis.

Al estudiar una determinada reacción catalítica, por ejemplo:



son varias las preguntas que podemos hacernos:

i) ¿Ambas moléculas, A y B son adsorbidas sobre la superficie, o A desplaza a B, o viceversa?

ii) ¿Qué cambios ocurren en A o B cuando se encuentran adsorbidas?, ¿Cuál es la naturaleza del enlace entre el catalizador y las especies adsorbidas?

iii) ¿Qué características del catalizador son las que lo hacen catalíticamente activo?

iv) ¿Cuál es la etapa determinante de la velocidad?, ¿es la adsorción de A o B?, ¿es la difusión superficial?, ¿es la interacción de A con B en la superficie?, ¿o es la velocidad con que C o D son desorbidas?

Las respuestas a estas preguntas son las que pueden conducir al diseño de un catalizador más eficiente para una determinada reacción.

Una posible metodología de estudio es el análisis *ex-situ* de catalizadores comerciales con las técnicas de análisis superficial para observar su estado antes y después de la reacción de interés y tratar de correlacionar estos resultados con la actividad catalítica. El principal inconveniente con que se tropieza es que, en los catalizadores comerciales, los *sitios activos* suelen estar en poros o cavidades que son accesibles para los reactivos (a alta presión) pero que son inaccesibles para las técnicas de análisis superficial tradicionales.

Otra posibilidad es construir *modelos de catalizador* , bien caracterizados en cuanto a estructura y composición, que reflejen algunas de las propiedades de interés y estudiar la interacción de los reactivos y productos con dicha superficie como un primer paso hacia el diseño de catalizadores a partir de conocimientos básicos. Esta última metodología es la adoptada en el presente trabajo. Puede argumentarse que las

condiciones de reacción en un sistema industrial -altas presiones y superficies complejas- no pueden compararse con las de laboratorio - Ultra alto vacío (UAV) y generalmente sustratos monocristalinos-. Pero en los últimos años se ha estado construyendo el nexo entre ambas situaciones agregando a las cámaras de UAV la posibilidad de realizar reacciones a alta presión [2-6]. Además se ha puesto mucho énfasis en el estudio de materiales policristalinos.

El uso de modelos de catalizadores preparados por deposición de metales sobre óxidos con superficies bien definidas, permite el estudio de los efectos de tamaño de partícula y del soporte en catálisis heterogénea. Existen dos recopilaciones recientes [7-8] donde se resumen resultados de estudios de las propiedades electrónicas, estructurales y reactividad de catalizadores soportados utilizando varias técnicas de análisis de superficies.

La quimisorción es la reacción superficial más simple y el primer paso en las reacciones catalíticas heterogéneas. Uno de los primeros trabajos con modelos de catalizadores fue el de Poppa [9] que estudió la adsorción de CO sobre partículas de Pd soportadas sobre mica en el año 1978. Recién a partir de 1985 comenzó a extenderse el uso de modelos de catalizadores.

1.2. Conceptos Básicos

1.2.1. Definición de algunos términos, unidades y símbolos

Monocapa de adsorbato (ML): Suelen usarse dos definiciones distintas según se trate con sustratos mono o policristalinos. En el primer caso una monocapa de átomos o moléculas adsorbidas involucra una densidad atómica superficial igual a la de los átomos de una capa del sustrato paralela a la superficie. En el caso de sustratos policristalinos se considera una capa bidimensional densamente empaquetada, teniendo en cuenta el tamaño atómico o molecular del adsorbato.

Cubrimiento superficial (θ): Es el cociente entre la cantidad de sustancia adsorbida y la cantidad necesaria para formar una monocapa.

Coefficiente de adhesión (s): Es la probabilidad de que una partícula que incide sobre una superficie quede adsorbida.

Langmuir [L]: Es la unidad de exposición utilizada en los estudios de adsorción, corresponde a exponer la superficie a una presión de 10^{-6} Torr ($1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa) de un gas durante un segundo. Aunque el número de átomos o moléculas que llegan a la superficie en una exposición de 1 L depende del peso molecular de las especies gaseosas y de la temperatura, resulta una unidad conveniente y muy difundida ya que 1 L corresponde aproximadamente a una monocapa adsorbida si todas las moléculas que llegan quedan adheridas ($s=1$).

Fisisorción y Quimisorción: La diferencia entre estos dos tipos de adsorción radica en la naturaleza del enlace entre el adsorbato y el sustrato. Si el adsorbato sufre modificaciones significativas en su estructura electrónica con respecto a su estado en la fase gaseosa para formar un enlace químico (covalente o iónico) con la superficie se dice que se encuentra quimisorbido. En cambio, si es retenido en la superficie por fuerzas de Van der Waals se dice que está fisisorbido. Evidentemente la fisisorción produce enlaces débiles mientras que la quimisorción generalmente produce enlaces fuertes. Usualmente se toma como límite superior para la fisisorción una energía de enlace de 60 kJ/mol. Se debe notar sin embargo que una temperatura de desorción baja no necesariamente indica fisisorción, puede darse el caso de adsorción con modificaciones electrónicas características de quimisorción con enlaces relativamente débiles.

Modelo de catalizador: Sistema preparado emulando ciertas características de un catalizador para poder aislar sus efectos y estudiarlos con mayor facilidad.

Epitaxis: Es el crecimiento de cristales de una sustancia sobre una cara cristalina de otra, de manera tal que ambas tienen la misma estructura cristalina. En el caso particular en que el depósito y el sustrato son de la misma sustancia, el proceso se denomina homoepitaxis.

I.2.2. Adsorción

Se llama adsorción al proceso por el cual la composición de la interfase difiere de la del seno de las fases en contacto, aun cuando éstas se encuentren en equilibrio.

En el caso de una superficie sólida (adsorbente) en contacto con un gas (adsorbato) puede producirse un aumento de la concentración de este último en la superficie. Los átomos en la superficie del sólido poseen valencias no saturadas debido a la asimetría de su entorno. Con la adsorción se saturan estos enlaces disminuyendo así la energía libre de la superficie sólida. Por su parte el adsorbato queda confinado a la superficie, lo que provoca una disminución en la entropía del sistema. De manera que la entalpía de adsorción es negativa y el proceso es exotérmico. Lennard-Jones [10] desarrolló una descripción mecano-cuántica de la adsorción. Postuló que la energía potencial de una molécula como función de su distancia a la superficie poseía dos mínimos, uno poco profundo debido a fuerzas físicas (fisisorción) y otro mas profundo como resultado de interacciones químicas (ver figura I.2). Esta teoría fue el

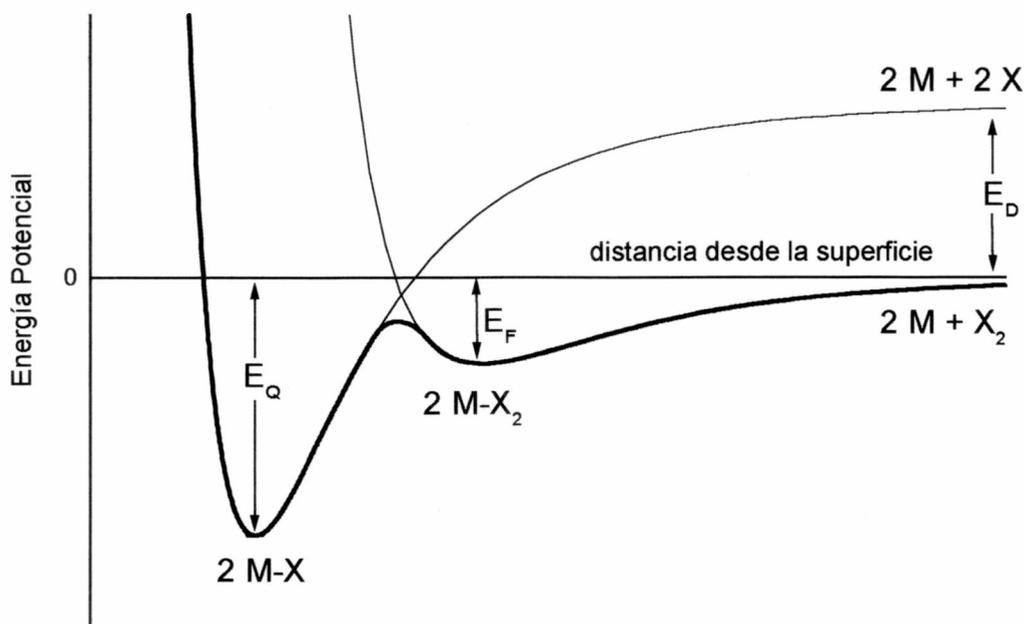


Figura I.2. Representación esquemática de la variación de la energía potencial con la distancia a la superficie para la adsorción disociativa de una molécula diatómica. E_Q es la energía de quimisorción, E_F la energía de fisisorción y E_D la energía de disociación de la molécula X_2 .

punto de partida para la interpretación de muchos mecanismos de adsorción en los cuales un estado quimisorbido está precedido por un estado precursor débilmente adsorbido. La mayor parte de los trabajos sobre adsorción desde 1920 hasta 1950 se realizaron utilizando técnicas como la medida de presión, calorimetría e intercambio isotópico sobre superficies de composición y estructura prácticamente desconocidas. Recién en la década del '50 comenzaron a desarrollarse trabajos centrados en la influencia de la estructura cristalina de la superficie en los fenómenos de adsorción.

I.2.3. ¿Por qué es necesario el Ultra Alto Vacío?

Si queremos estudiar las propiedades de una superficie bien caracterizada a nivel atómico, su composición química y estructura no debe cambiar durante el experimento. Esto significa que la cantidad de especies reactivas que llegan a la superficie por unidad de tiempo debe ser baja. Un criterio razonable puede ser que no se forme más de $\approx 1-3\%$ de monocapa en una hora. Este requerimiento puede ser evaluado rápidamente a partir de la teoría cinética de los gases a través de la ecuación:

$$F = (2\pi kTm)^{1/2} P \quad (I.1)$$

donde F es el flujo sobre la superficie

k es la constante de Boltzman

T la temperatura del gas

m la masa de las moléculas

P es la presión

Una monocapa atómica consta de $\approx 1-2 \cdot 10^{19}$ átomos por metro cuadrado, suponiendo que todas las moléculas que llegan a la superficie son retenidas (coeficiente de adhesión =1). A presión atmosférica ($1,01 \cdot 10^5$ Pa) y tomando un peso molecular relativo de 28, se completará una monocapa en $\approx 3 \cdot 10^{-9}$ s a 25°C . Si queremos disponer de una hora para realizar un experimento debemos trabajar a presiones inferiores a 10^{-8} Pa. Es a esta región de presiones la que se llama ultra alto vacío, UAV. Debido a esta razón, a pesar de que la importancia de los fenómenos de superficie para diversas aplicaciones es conocida desde hace mucho tiempo, recién en

la década del 60 comenzó a desarrollarse la ciencia de superficie contemporánea, cuando fue posible obtener y controlar UAV en forma relativamente económica.

I.2.4. Fases superficiales

La ciencia de superficies es una rama de la ciencia de materiales con un desarrollo vertiginoso en los últimos años y todavía dista de tener el status de una ciencia "clásica" con un sistema universalmente aceptado de definiciones, conceptos y terminología. Por este motivo no es extraño encontrar distintas expresiones para referirse a un mismo fenómeno. Por ejemplo a lo que algunos autores llaman fases superficiales otros lo denominan superestructuras superficiales, estructuras bidimensionales, etc. En todos los casos se refieren a capas extremadamente delgadas (del orden de las monocapas) en equilibrio con un sustrato cuya composición, estructura y propiedades difieren de las correspondientes al sustrato o adsorbato masivos y de las de un compuesto sustrato-adsorbato si este pudiera formarse. En otras palabras, una fase superficial es una región en la superficie con características propias.

Debe remarcarse que la presencia de átomos de adsorbato en la superficie no es indispensable para la existencia de una fase superficial ya que por ejemplo las capas superficiales de Si limpio conforman ellas mismas una fase superficial. Tienen geometrías marcadamente diferentes a las de los correspondientes planos en el volumen. Por ej. la estructura del Si(100) está caracterizada por la dimerización de los átomos de Si más externos [11-15] y la superficie de Si(111) en equilibrio tiene una estructura muy complicada con una periodicidad 7 veces mayor que la del plano (111) en el Si masivo [16].

I.2.5. Películas delgadas

Las películas delgadas son mucho más que simples versiones extremadamente delgadas del material masivo, ya que la superficie de un material tiene propiedades muy diferentes a las del volumen. Estas diferencias se deben a que los átomos en la superficie no están homogéneamente rodeados por átomos de la misma naturaleza como ocurre en el seno del sólido. Aún varias capas por debajo de la superficie puede

ser efectiva esta asimetría. Por este motivo, las películas delgadas, que pueden llegar a tener unas pocas decenas de capas atómicas, pueden ser consideradas como “sólo superficie”. Por lo tanto sus propiedades, como por ejemplo resistividad eléctrica, constante dieléctrica y densidad, suelen diferir considerablemente de las del material masivo. Por estos motivos, se ha llegado a sugerir que las películas delgadas conforman el cuarto estado de la materia, abriendo un nuevo campo para la física y la química. Las propiedades “anómalas” de una película delgada están determinadas por su estructura superficial, y esta estructura depende de los procesos que ocurren durante el crecimiento de la película.

Crecimiento

En general las películas se preparan depositando el material átomo por átomo por diferentes métodos [17-19] (ver Tabla I.1). La superficie del sustrato se puede considerar formada por un gran número de sitios de adsorción ($\approx 10^{19} \text{ m}^{-2}$) sobre los cuales los átomos pueden quedar retenidos con una cierta energía de adsorción. Además los átomos adsorbidos pueden moverse sobre la superficie del sustrato o pueden re-evaporarse. Estos procesos básicos se ilustran en el diagrama de energías de la figura I.3. El modo de crecimiento va a depender de estas energías, de la frecuencia

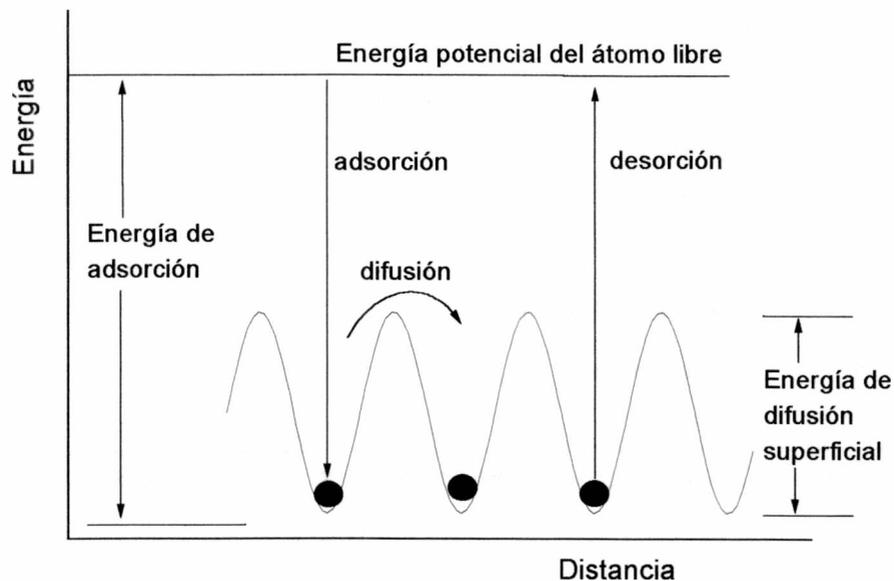


Figura I.3. Diagrama de energía de los distintos procesos que ocurren en la superficie durante el crecimiento de una película.

Tabla I.1. Métodos de preparación de películas delgadas.

Técnica	Materiales	velocidad *	Control de velocidad	Vacío [10^{-5} Pa]	Epitaxis	Adherencia
Evaporación:						
Calentamiento resistivo	casi todos	B, M	Si	<1	Si	buena
fuerza múltiple	aleaciones, compuestos	B, M	Si	<1	Si	buena
calentamiento por RF	conductores	B, M	poco	<1	Si	buena
Haz de electrones	casi todos	B - A	poco	<1	Si	muy buena
Relámpago (<i>Flash</i>)	aleaciones, compuestos	M, A	No	<1	Si	muy buena
Arco	conductores	A	No	<10	posible	buena
Laser	casi todos	A	No	<1	Si	buena
Explosión	alambres conductores	A	No	<10	posible	buena
Bombardeo:						
Descarga en plasma	conductores	B, M	Si	200-600	Si	muy buena
Deposición iónica	conductores	B, M	Si	200-600	Si	muy buena
Polarización asimétrica ac y dc	conductores	B, M	Si	200-600	Si	muy buena
<i>Getter</i>	getter metals	B, M	Si	200-600	Si	muy buena
Triodo	conductores	B, M	Si	10-600	Si	muy buena
Radiofrecuencia	casi todos	B - A	poco	≈ 10	posible	muy buena
Haz de iones	casi todos	B - A	poco	<1	Si	muy buena
Reactivo	Oxidos, hidruros, carburos, nitruros, sulfuros	B, M	No	10-600	Si	excelente
Químicos:						
Electrólisis	metales	M, A	Si		Si	buena
Anodizado	óxidos	B, M	Si		Si	excelente
Pirólisis	casi todos	A	No	≈ 10000	Si	buena
Reducción con hidrógeno	casi todos	A	No	≈ 10000	Si	buena
Desproporciónación		A	No	≈ 1000	Si	Buena
Reacción de transferencia	depende de la reacción	A	No	≈ 1000	Si	Buena
Polimerización	Hidrocarburos	A	Si		Si	Buena
<i>Electroless</i>	polímeros	A	No		Si	Muy buena

* B, M y A se refieren a velocidades de deposición baja (<0,01 nm/s), media (de 0,01 a 2 nm/s) y alta (>2 nm/s) respectivamente.

de arriba de los átomos de la fase gaseosa y de la temperatura del sustrato. Para velocidades de crecimiento suficientemente bajas la topografía de la película estará gobernada por consideraciones de energía superficial. Dentro de este esquema termodinámico pueden distinguirse tres modos básicos que se ilustran en la figura I.4 y llevan los nombres de los investigadores que los propusieron: Volmer-Weber (crecimiento de cristalitas tridimensionales, o VW), Stranski-Krastanov (crecimiento de una o unas pocas capas seguido de crecimiento de cristalitas tridimensionales, o SK) y Frank-Van der Merwe (crecimiento capa a capa o FM). Se puede formular una explicación simple de estos modos de crecimiento en términos de energía superficial. Si la sustancia que condensa tiene una energía superficial γ_A , el sustrato γ_S y la interfase entre los dos γ_I , entonces la condición $\gamma_A + \gamma_I < \gamma_S$ va a favorecer la dispersión del condensado sobre el sustrato (crecimiento FM) mientras que $\gamma_A + \gamma_I > \gamma_S$ propiciará el crecimiento SK o el VW. En general se conocen los valores aproximados de γ_A y γ_S pero no los de γ_I . La predicción del modo de crecimiento a partir de consideraciones

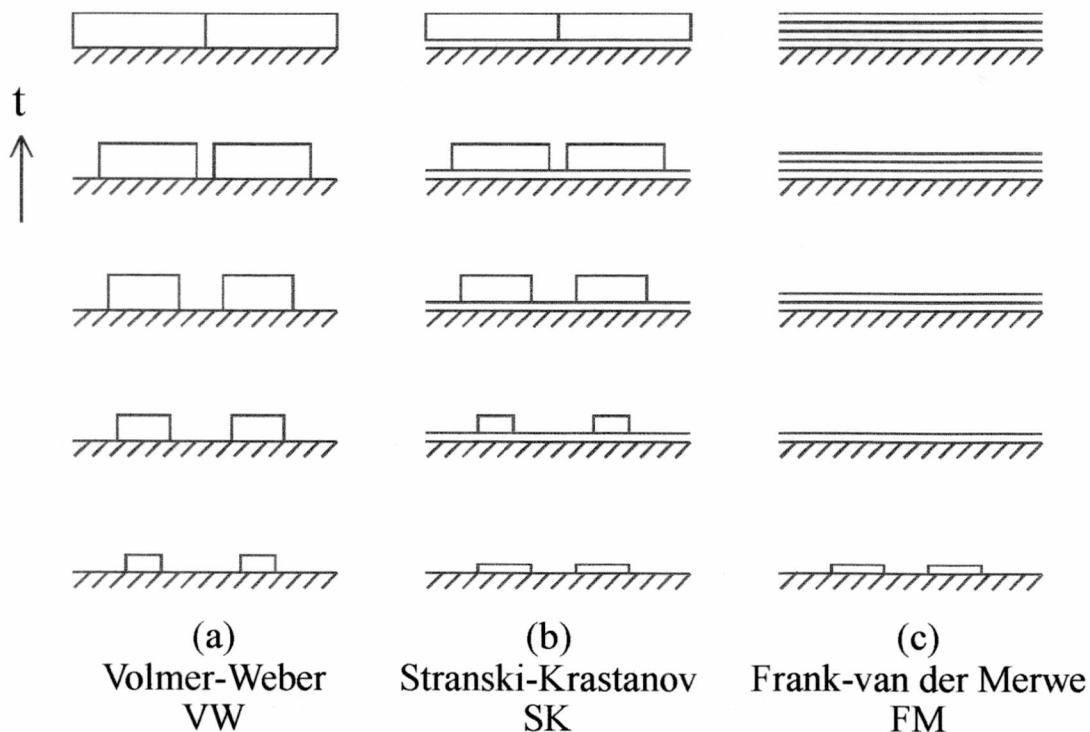


Figura I.4. Mecanismos básicos de crecimiento de películas delgadas

energéticas es un problema complejo que depende críticamente de las relaciones epitaxiales entre las redes cristalinas.

Implícitamente he mencionado que la validez de esta clasificación depende de que se alcance un equilibrio superficial local. Esto implica que los procesos de difusión superficial deben ser rápidos comparados con la velocidad de arribo de los átomos de la fase gaseosa y con la escala de tiempo de las observaciones. Cuando el material depositado es relativamente refractario o las temperaturas son bajas (en muchos trabajos el sustrato se encuentra a temperatura ambiente o menores), o cuando el flujo de átomos desde la fase gaseosa es relativamente alto, pueden formarse topografías metaestables que no son resultado del equilibrio termodinámico sino de cinéticas lentas.

Existe evidencia experimental [20] que sustenta la posibilidad de dos modos adicionales de crecimiento que se ilustran en la figura I.5. Estos modos son: multicapas simultáneas (SM) y monocapa seguida de multicapas simultáneas (MSM).

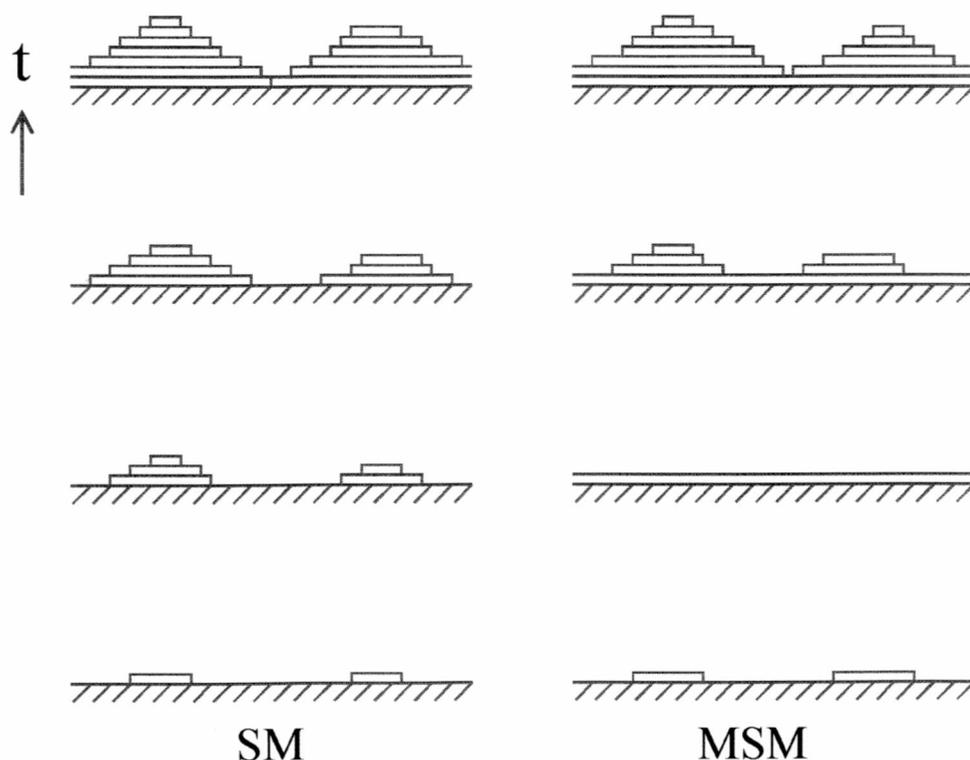


Figura I.5. Vista esquemática del crecimiento en multicapas simultáneas y monocapa seguida de multicapas simultáneas.

El modo SM surge de una movilidad superficial despreciable. Cada átomo que llega a la superficie (o una fracción constante del flujo) queda en el lugar del impacto, es decir no hay movimiento lateral. También se lo suele llamar pseudo FM. Existe todo un rango de posibilidades entre el modo SM y el FM verdadero dependiendo del grado de movilidad superficial y de cómo esta movilidad varía con el cubrimiento. Por supuesto la movilidad del condensado sobre el sustrato puede ser muy distinta a su movilidad sobre sí mismo, y es esta diferencia la que lleva al modo MSM. En este caso la movilidad sobre el sustrato es suficientemente alta como para producir un crecimiento uniforme de la primera capa pero después, en el caso ideal, la movilidad cae a un valor despreciable y a partir de ahí el crecimiento es SM.

El papel de los procesos dinámicos en formas de crecimiento metaestables ha sido estudiado analíticamente y mediante simulaciones por computadora [21].

I.3. Técnicas de análisis de superficies

En los estudios de superficies nos encontramos con el problema de detectar un número muy pequeño de átomos superficiales en presencia del gran número de átomos que involucra el volumen. Una superficie sólida típica contiene 10^{15} átomos por cm^2 mientras que en el volumen encontramos 10^{23} átomos por cm^3 . Para poder utilizar métodos convencionales es necesario trabajar con polvos ya que éstos presentan una gran relación superficie-volumen de manera que los efectos de la superficie se hacen más notorios. Este procedimiento presenta una gran desventaja: la imposibilidad de obtener superficies con estructura y composición controladas. Estos factores son de fundamental importancia en las reacciones químicas superficiales, por lo tanto se hace indispensable la utilización de técnicas que sean sensibles a la superficie.

Existen un número muy grande de técnicas que cumplen este requisito fundamental y que dan información de distintos aspectos de la superficie. A continuación, en la sección I.3.1, se da un listado amplio junto al acrónimo (en inglés) que las identifica.

I.3.1. Listado de técnicas sensibles a la superficie

A) Métodos sensibles a la geometría de la superficie

- ◆ Difracción de electrones de baja energía (LEED, Low Energy Electron Diffraction) [22,23]
- ◆ Difracción de electrones de alta energía (RHEED, Reflection High Energy Electron Diffraction) [22]
- ◆ Difracción de electrones de energía media (MEED, Medium Energy Electron diffraction) [22]
- ◆ Microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy) [22]
- ◆ Microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy)
- ◆ Microscopía de transmisión de barrido (STEM, Scanning Transmission Microscopy) [22]
- ◆ Microscopía de efecto túnel (STM, Scanning Tunneling Microscopy) [24]
- ◆ Microscopía de iones emitidos por efecto de campo (FIM, Field-Ion Microscopy) [22]
- ◆ Dispersión de iones de baja, media y alta energía (LEIS, MEIS, HEIS, Low, Medium, High-Energy Ion Scattering) [22]
- ◆ Estructura fina de absorción de rayos X sensible a la superficie (SEXAFS, Surface sensitive Extended X-ray Absorption Fine Structure) [22]
- ◆ Estructura fina de Pérdida de Energía de electrones (EELFS) [25,26]
- ◆ Espectroscopía de neutralización iónica (INS, Ion-Neutralization Spectroscopy)
- ◆ Ionización Penning Superficial (SPI, Surface Penning Ionization) [22]

B) Métodos sensibles a la distribución electrónica en la superficie

- ◆ Determinación de función trabajo (WF, Work Function) [27-31]
- ◆ Fotoemisión inversa (IPE, Inverse Photoemission)
- ◆ Espectroscopía de potenciales de aparición (APS, Appearance Potential Spectroscopy)
- ◆ Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy) [32]
- ◆ Espectroscopía de fotoemisión ultravioleta resuelta angularmente (ARUPS, Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) [22]

C) Métodos sensibles a la composición química de la superficie

- ◆ Espectroscopía de electrones Auger (AES, Auger Electron Spectroscopy) [1,22,33]
- ◆ Espectroscopía de electrones producidos por rayos X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) [1]
- ◆ Espectroscopía de electrones producidos por radiación ultravioleta (UPS, Ultraviolet Photoelectron spectroscopy)
- ◆ Espectroscopía de desorción térmica (TDS, Thermal Desorption Spectroscopy) [22]
- ◆ Elipsometría [22]
- ◆ Espectroscopía de masa de iones secundarios (SIMS, Secondary Ion Mass Spectroscopy) [22]
- ◆ Espectrometría de masa de bombardeo con átomos rápidos (FABMS, Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry) [1]
- ◆ Espectroscopía de dispersión de iones (ISS, Ion Scattering Spectroscopy) [22]
- ◆ Espectroscopía de masa de partículas neutras emitidas (SNMS, Sputtered Neutrals Mass Spectroscopy) [1]

- ◆ Espectroscopía de retrodispersión Rutherford (RBS, Rutherford Back-scattering Spectroscopy) [1]

D) Métodos sensibles a la estructura vibracional de la superficie

- ◆ Espectroscopía de pérdida de energía de electrones, de alta resolución (HREELS, High-resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) [22]
- ◆ Espectroscopía de efecto túnel (Electron Tunneling Spectroscopy)
- ◆ Espectroscopía Infrarroja y Raman [22]

La razón por la cual estas técnicas son sensibles a lo que ocurre en la superficie es la fuerte interacción de la radiación incidente y/o detectada con la materia. En la Tabla I.2 se muestran estas técnicas clasificadas según sea la radiación incidente y detectada. Todas estas técnicas están adaptadas a su uso en ultra alto vacío (UAV), la elección de las técnicas a implementar en un sistema de UAV dependerá de los aspectos de la superficie que se desee cubrir y del aspecto económico. Para algunas técnicas, como por ejemplo SEXAFS, es imprescindible la utilización de radiación

Tabla I.2. Clasificación de las técnicas de análisis de superficies según sea la radiación incidente y detectada.

		Radiación Incidente				
		Electrones	Iones	Atomos	Rayos X	Ultravioleta
Radiación Detectada	Electrones	AES LEED EELS HREELS RHEED MEED TEM SEM STEM	INS		XPS	UPS WF
	Iones	ESD	SIMS ISS RBS LEIS MEIS HEIS	FABMS		
	Atomos		SNMS			
	Rayos X	IPE APS			SEXAFS	

sincrotrón, por lo que no es sencillo tener acceso a estas técnicas. Otro aspecto a tener en cuenta en la elección de una técnica es la disponibilidad de datos existentes y la rapidez del análisis. Además se debe considerar la perturbación que la medida introduce en los fenómenos a estudiar. En lo sucesivo trataremos con más detalle las técnicas a emplear en el presente trabajo: Espectroscopía de Electrones Auger (AES) y de fotoelectrones (XPS) y función trabajo (WF).

I.3.2. Espectroscopías electrónicas

Interacción de electrones de baja energía con la materia

Los electrones con energías entre 10 y 1000 eV son muy adecuados para analizar las capas más externas de un sólido debido a que su camino libre medio en sólidos no supera unas pocas capas atómicas. En la figura I.6 se muestra un gráfico del camino libre medio para dispersión inelástica en sólidos en función de la energía de los electrones. Los círculos refieren a los datos experimentales para varios sólidos. La curva, frecuentemente llamada “curva universal”, presenta un amplio mínimo entre 10

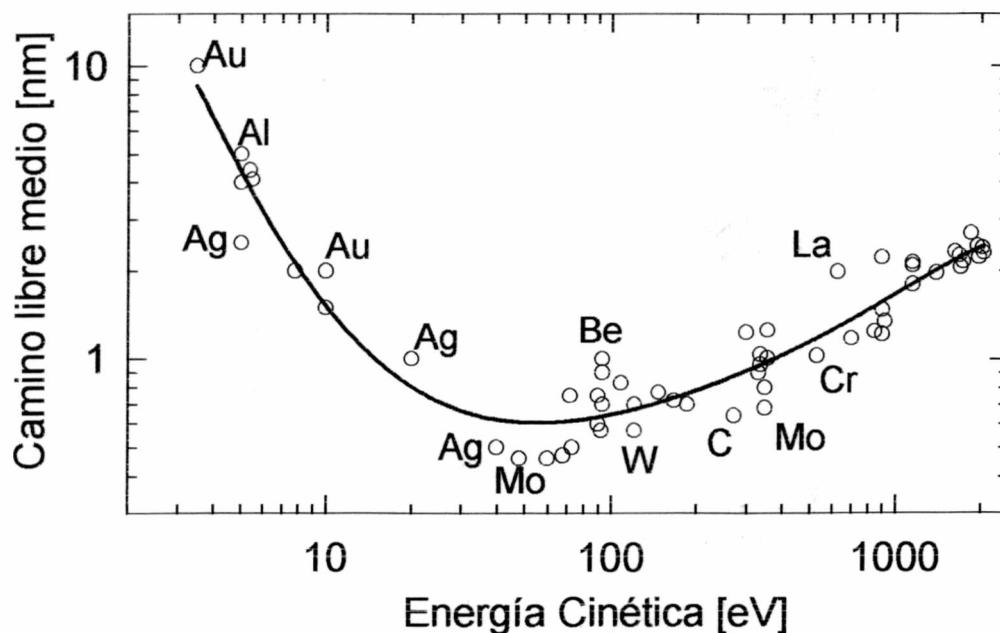


Figura I.6. Curva universal para el camino libre medio de electrones en función de su energía cinética, los círculos indican algunas medidas experimentales en los materiales indicados [34].

y 1000 eV con un camino libre medio del orden de 0,4 a 2 nm. Por lo tanto todas las técnicas experimentales que involucren electrones en este rango de energía incidiendo sobre un sólido o saliendo de este serán sensibles a la superficie.

Si se hace incidir un haz de electrones monoenergéticos con energía E_p sobre un sólido y se analizan los electrones emitidos en función de su energía se obtendrá una distribución como la de la figura I.7. Esta distribución puede dividirse en 4 regiones:

i) Una pequeña fracción de los electrones primarios son retrodispersados elásticamente.

ii) Los electrones primarios pueden sufrir pérdidas de energía al excitar modos vibracionales de la superficie. Estas pérdidas son considerablemente menores a 1 eV y normalmente no pueden diferenciarse de los electrones elásticos. Sin embargo utilizando dispositivos especiales para la monocromatización del haz primario y con alta resolución en energía, este efecto puede ser utilizado para estudiar vibraciones en la superficie (HREELS).

iii) La zona de energía media está caracterizada por un fondo suave sobre el que se superponen pequeños picos. Estos son producidos por emisión Auger (que son la

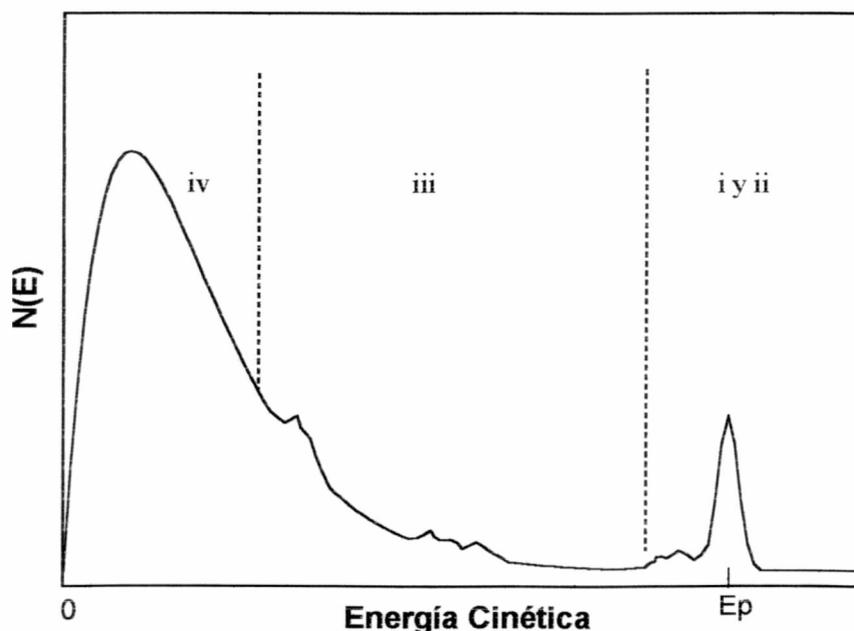


Figura I.7. Distribución de energías de electrones emitidos por un sólido bombardeado con electrones de energía E_p .

base para una de las técnicas más importantes en el análisis de superficies) o por pérdida de energía de los electrones primarios debido a excitaciones electrónicas en el sólido (EELS).

iv) En la zona de más baja energía se encuentran los llamados electrones secundarios verdaderos que se generan como resultado de colisiones inelásticas entre los electrones primarios y los electrones ligados en el sólido. En cada colisión sólo se transfiere una cantidad de energía relativamente pequeña, por lo que cada electrón primario puede generar varios electrones secundarios.

I.3.3. Espectroscopía de electrones Auger

Esta es la técnica clave que emplearemos en este trabajo.

Generación de los electrones Auger

Cuando un átomo que ha sido ionizado en uno de sus estados electrónicos internos vuelve a su estado fundamental, la relajación puede tener lugar mediante alguno de los siguientes procesos:

a) Un electrón de un nivel energético superior ocupa el hueco en el carozo y la energía liberada es emitida como un cuanto de radiación X (parte **a** de la figura I.8).

b) El hueco es llenado por un electrón de un nivel superior, pero en este caso la energía se transmite en un proceso no radiativo a un segundo electrón que es emitido con una energía cinética característica (parte **b** de la figura I.8). Este último proceso es el llamado efecto Auger debido a que fue Pierre Auger en 1925 el primero en observarlo [35]. Sin embargo recién en 1953 Lander [36] estudió la distribución de electrones secundarios emitidos cuando un sólido era bombardeado con electrones de baja energía y observó pequeños picos característicos que atribuyó a los electrones Auger. Lander señaló que estos electrones podían ser usados para el análisis de superficies, pero debido a razones instrumentales no fue sino hasta 1967 que esta idea fue desarrollada.

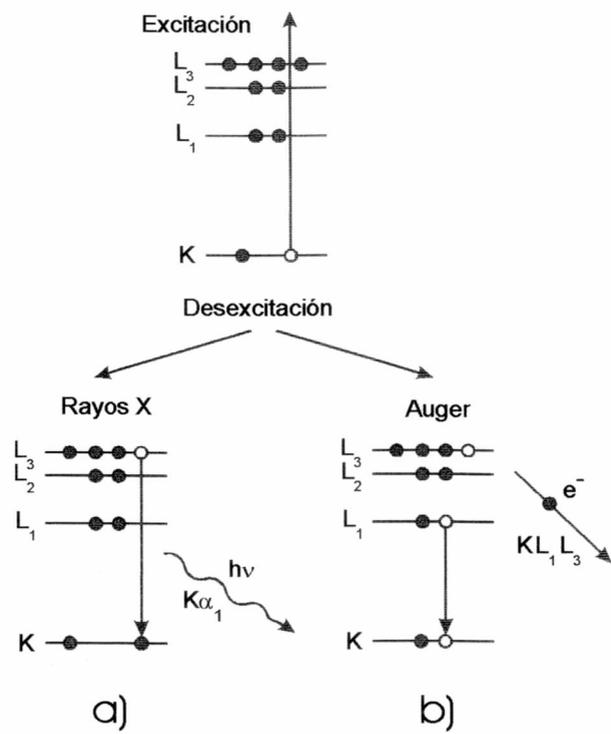


Figura I.8. Esquema del proceso de emisión Auger.

Nomenclatura

Los electrones Auger pueden ser clasificados según sean los niveles energéticos involucrados en su generación. El punto de partida es un hueco en el carozo, por ejemplo en la capa K, este hueco puede ser llenado por un electrón proveniente de un nivel superior, digamos L_1 y se emite otro electrón. Si el electrón emitido se origina en la capa L_3 , entonces el electrón Auger es llamado KL_1L_3 .

Existe un tipo especial de electrones Auger (que se indica por $W_pW_qX_r$) y son generados por las llamadas transiciones de Coster-Kronig, en las que la energía es transferida entre dos subcapas con el mismo número cuántico principal. Estos procesos son muy rápidos y, por efecto del principio de incertidumbre $\Delta E \Delta t \geq h$, dan lugar a una gran dispersión en energía de los electrones emitidos (pico ancho).

En la Tabla I.3 se muestran los estados finales y las configuraciones electrónicas para todas las transiciones del tipo KLL posibles. En los casos en los que

Tabla I.3. Estados finales y configuraciones electrónicas para todas las transiciones KLL posibles.

Transición	Estado final	Configuración
KL ₁ L ₁	¹ S ₀	2s ⁰ 2p ⁶
KL ₁ L ₂	¹ P ₁ , ³ P ₀	2s ¹ 2p ⁵
KL ₁ L ₃	³ P ₁ , ³ P ₂	2s ¹ 2p ⁵
KL ₂ L ₂	¹ S ₀	2s ² 2p ⁴
KL ₂ L ₃	¹ D ₂	2s ² 2p ⁴
KL ₃ L ₃	³ P ₀ , ³ P ₂	2s ² 2p ⁴

no ocurre un fuerte acoplamiento j-j se acostumbra a incluir el estado final en la notación, por ejemplo KL₂L₃ (¹D₂).

Cuando se habla de sólidos y no ya de átomos aislados hay que tener en cuenta que los niveles de valencia son bandas de energía con estados electrónicos mas o menos deslocalizados y ancho de energía finito. En la figura 1.9 se muestra esquemáticamente el proceso de emisión Auger para el caso del Si. Después de generado el hueco en la capa L, este es llenado por un electrón de la banda de valencia, y otro electrón de la banda de valencia es emitido. En este caso la nomenclatura LMM es reemplazada por LVV ya que para este elemento los estados M conforman la banda de valencia. En el caso de materia condensada deben tenerse en cuenta dos aspectos adicionales:

i) La energía cinética inicial del electrón se ve disminuida por la función trabajo del material sólido.

ii) La forma de la distribución de energía de los electrones Auger estará influenciada por la distribución de niveles de energía del estado inicial.

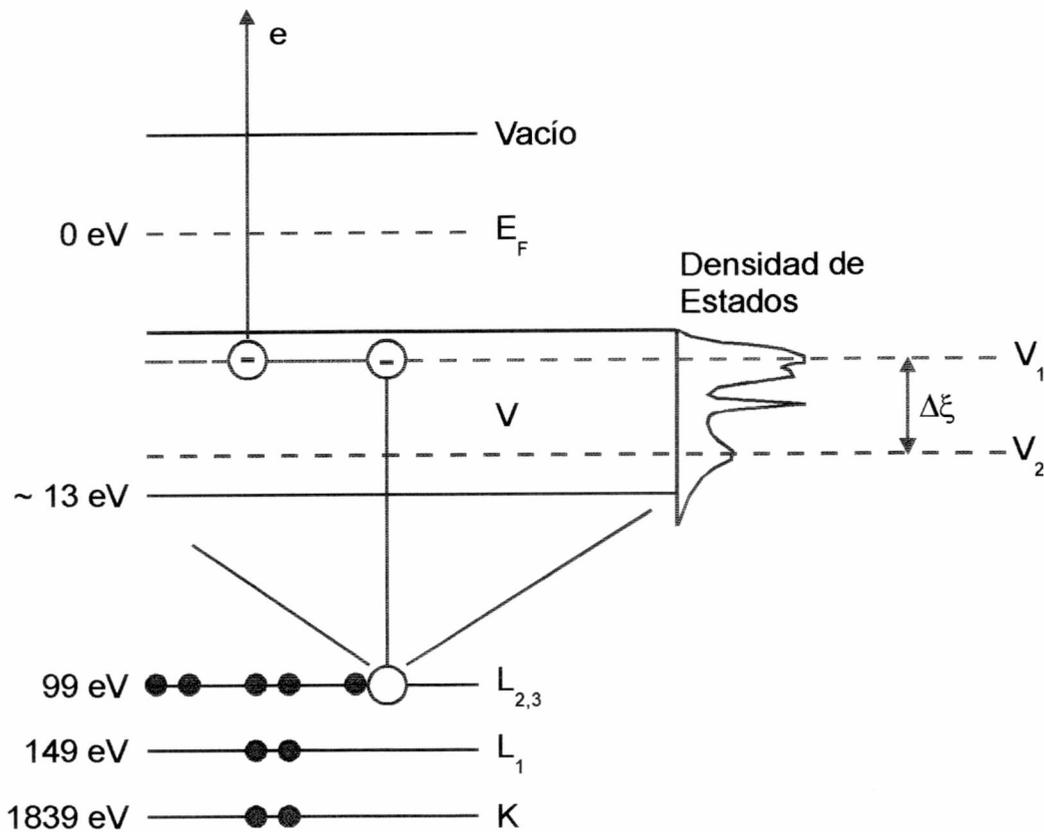


Figura I.9. Esquema del proceso Auger para el caso del Si. E_F es la energía de Fermi.

La espectroscopía de electrones Auger como herramienta para el análisis químico superficial

La energía cinética con que es emitido un electrón Auger $W_oX_pY_q$ para el caso de un átomo aislado estará dada por

$$E(W_oX_pY_q) = E(W_o) - E(X_p) - E(Y_q, X_p) \quad (I.2)$$

donde $E(W_oX_pY_q)$ es la energía del electrón Auger que es emitido desde el estado Y_q como consecuencia de la ionización primaria de W_o y subsecuente transición de X_p a W_o , $E(W_o)$ es la energía de unión del electrón en el estado W_o del átomo neutro, $E(X_p)$ es la energía de unión del electrón en el estado X_p , y $E(Y_q, X_p)$ es la energía de un electrón en el estado Y_q pero en un átomo con un hueco en el estado X_p .

Si los electrones involucrados en un determinado proceso Auger corresponden al carozo, la situación en una sustancia sólida es similar a la del átomo libre, ya que

estos estados no se ven muy afectados por la presencia de un enlace químico. Sólo es necesario incluir una corrección de unos pocos eV debido a la función trabajo. Si los electrones son emitidos desde la banda de valencia de un sólido la ecuación I.2 tiene que ser modificada. Como se ve en la figura I.10, la energía Auger con respecto al nivel de vacío, $E_{\text{vac,muestra}}$ será:

$$E(SVV) = E_S - E_1 - (E_2 + e\Phi) \quad (I.3)$$

donde Φ es la función trabajo de la muestra. Observando el diagrama de energía de la figura I.10 que ilustra el principio de medida, resulta claro que al calcular la energía experimental la función trabajo que hay que tener en cuenta es la del espectrómetro

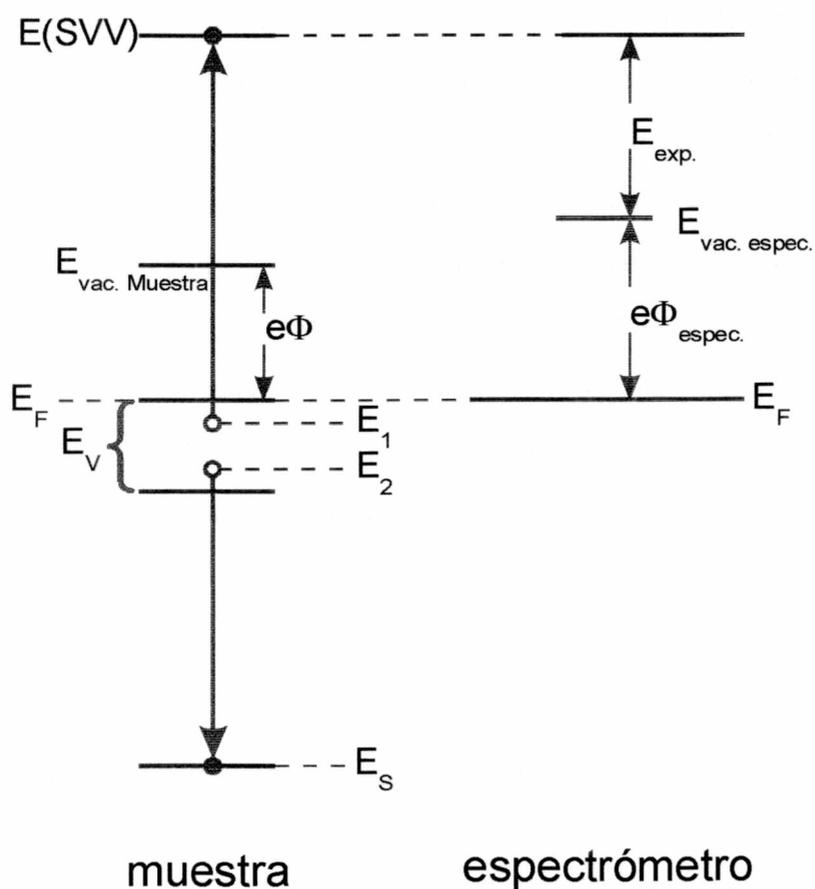


Figura I.10. Relación entre la energía cinética detectada y la energía del electrón Auger emitido.

utilizado Φ_{espec} , ya que debido al contacto eléctrico entre la muestra y el instrumento, los niveles de Fermi se igualan.

Las energías E_1 y E_2 se encuentran dentro de la banda de valencia de ancho E_V lo que resulta en una dispersión de energía de dichos electrones de $2E_V$.

Existen en la literatura espectros Auger [37] y tablas con las energías de las distintas transiciones Auger [1] para un gran número de sustancias, incluyendo metales, semiconductores, aisladores e incluso macromoléculas orgánicas. Una superficie puede ser analizada cualitativamente simplemente comparando las energías Auger observadas con los valores tabulados. Incluso la determinación de cantidades relativas es sencilla, ya que la corriente de emisión de electrones Auger es proporcional al número de átomos excitados n_i y si el pico Auger en la curva $N(E)$ es gaussiano, entonces en el espectro $dN(E)/dE$, que se obtiene experimentalmente la altura pico a pico es proporcional a n_i . Obviamente todos los otros parámetros que afectan la corriente Auger (ángulo de incidencia del haz primario, energía del haz primario, voltaje de modulación, etc.) deben mantenerse constantes.

El análisis cuantitativo absoluto (número de partículas por cm^2) es un problema mucho más complejo. En principio sería posible sobre la base del conocimiento de todos los factores que contribuyen a la corriente emitida. Según Bauer [38] la corriente di_A que se origina en átomos con concentración $c_i(z)$ en una capa de espesor dz a una profundidad z y que es emitida en el ángulo sólido $d\Omega$ está dada por la siguiente ecuación:

$$di_A = C_i(z) \cdot Y_a(E_a) \cdot \int_{E_i}^{E_p} i(E_p, s_0, E, z) \cdot Q_i(E) dE \cdot a(E_a, s, z) d\Omega dz \quad (1.4)$$

donde E_i es la energía de unión del nivel atómico que es ionizado, con una sección eficaz para la ionización $Q_i(E)$, para crear un electrón Auger con energía E_a y un rendimiento Auger Y_a ; mientras que $i(E_p, s_0, E, z)$ es la corriente total que ioniza a los átomos a una profundidad z . Esta corriente contiene la contribución del haz primario con energía E_p que impacta la superficie con dirección s_0 y además, todos los electrones con energía E que se originan en procesos secundarios. La corriente que se

mide experimentalmente depende, además, del factor de transmisión del espectrómetro utilizado. Finalmente, $a(E_a, s, z)$ es un factor de atenuación que depende de la energía, la dirección y el lugar de creación del electrón Auger.

Este problema no ha sido resuelto completamente hasta el presente, por lo tanto para determinar concentraciones superficiales absolutas se debe recurrir a calibraciones independientes. Estas calibraciones pueden obtenerse a partir de patrones LEED, de trazadores radioactivos, del crecimiento de películas evaporadas, o por elipsometría. Al igual que para las medidas relativas, estas calibraciones son válidas solamente para un dado conjunto de parámetros experimentales.

La espectroscopía Auger puede aplicarse al estudio de modos de crecimiento de películas delgadas teniendo en cuenta las calibraciones mencionadas anteriormente y la profundidad de escape de los electrones Auger del material depositado y el sustrato [39,40]. Por ejemplo, estudiando la intensidad de las señales Auger durante el crecimiento de películas de Ag sobre Si(111) se determinó que se ajustaba al modelo Stranski-Krastanov [41].

En algunos casos mediante espectroscopía Auger es posible obtener información sobre el estado químico de las especies en la superficie aprovechando el cambio en la probabilidad de transición para procesos que involucran la banda de valencia, especialmente en el caso del oxígeno. Si se compara la intensidad de una transición que sólo involucre electrones de capas internas con la de un proceso que involucre electrones de valencia, la relación de intensidades depende del enlace químico. Si se toman dos transiciones con el mismo hueco inicial y que difieran poco en sus energías Auger, la relación de intensidades dependerá exclusivamente de la relación de probabilidades de transición. Las transiciones KL_1L_1 y $KL_{23}L_{23}$ del oxígeno cumplen aproximadamente esta condición y pueden ser empleadas para estimar el grado de transferencia de carga de un enlace [42,43].

En ciertos casos la espectroscopía de electrones Auger permite obtener información estructural de la superficie de manera indirecta [44].

I.3.4. Espectroscopía de fotoelectrones (XPS)

Esta es otra técnica fundamental en el estudio de superficies que he usado incidentalmente.

El principio de esta espectroscopía es la excitación de electrones en un átomo o molécula al nivel de vacío por medio de rayos X. Los electrones emitidos tienen una energía cinética dada por la siguiente ecuación:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B \quad (I.5)$$

donde $h\nu$ es la energía de la radiación incidente y E_B es la energía de enlace del electrón emitido. Estos electrones son analizados con analizadores de energía de alta resolución. La ecuación I.5 es una expresión extremadamente simplificada para la energía cinética, en realidad, E_{kin} se ve modificada por la función trabajo del analizador, y por varios parámetros atómicos asociados al proceso de emisión. Cuando un electrón es emitido, deja un ion en un estado excitado. Los electrones de este ion experimentan un cambio en la carga nuclear efectiva debido a la modificación del efecto de apantallamiento por otros electrones. Esto da lugar a la aparición de picos satélite cerca de los picos principales. Otros efectos, tales como el desdoblamiento spin-orbita y el efecto Jahn-Teller también tienen influencia sobre el espectro.

Una de las aplicaciones más importantes de esta espectroscopía es la determinación de estados de oxidación de los elementos presentes en la superficie. La energía de enlace de los electrones internos se modifica como resultado de cambios en el entorno químico del átomo [45]. Estos cambios de energía están íntimamente relacionados con la transferencia de carga en las capas externas. En general, una pérdida de carga negativa (oxidación) produce un aumento de la energía de enlace, E_B , de los electrones internos.

La sensibilidad superficial en la espectroscopía de fotoelectrones puede aumentarse colectando sólo los electrones emitidos a pequeños ángulos, ya que en este caso al aumentar el recorrido de los electrones antes de dejar el sólido, los electrones emitidos de capas atómicas más alejadas de la superficie no alcanzan a escapar.

I.3.5. Decapado con iones

Esta es otra de las técnicas que se utilizarán a lo largo del presente trabajo.

Se denomina decapado con iones a la remoción de átomos de la superficie provocada por la transferencia de energía cinética desde iones que impactan sobre dicha superficie. Las principales aplicaciones de este procedimiento son: limpieza de superficies, formación de películas delgadas a partir del material removido, y obtención de perfiles de composición en profundidad si se combina con cualquier técnica de análisis de superficie.

El decapado con iones es un método destructivo de obtener perfiles en profundidad: la muestra es bombardeada con iones acelerados en un cañón de iones con energías que van típicamente de 0,5 a 5 keV. Parte de la energía es transferida a los átomos superficiales que son eliminados de la superficie: la superficie va siendo continuamente erosionada. La superficie que va quedando expuesta puede ser analizada mediante AES o XPS, mientras que los átomos que salen de la superficie pueden ser analizados utilizando SIMS.

Una medida de la erosión producida es el rendimiento de decapado Y , definido como el número promedio de átomos arrancados de la superficie del sólido por cada partícula incidente. Excepto para iones livianos, los rendimientos generalmente varían entre 1 y 5, aunque pueden tomar valores entre 0 y 100 átomos por partícula [46]. Estos rendimientos dependen de la energía, masa y ángulo de incidencia de las partículas, como así también de la masa, cristalinidad, orientación cristalina y energía superficial de enlace del sólido y son prácticamente independientes de la temperatura. Por debajo de un umbral de entre 20 y 40 eV (para incidencia normal) no se observa decapado. Por encima de este umbral el rendimiento aumenta con la energía de los iones incidentes y alcanza un máximo muy ancho en la región entre 5 y 50 keV. La disminución del rendimiento a mayores energías está relacionado a la mayor penetración de los iones dentro del sólido. Cuanto mayor es la masa de las partículas incidentes mayor es el rendimiento y mayor la destrucción superficial.

Para bombardeo sobre sólidos amorfos o materiales policristalinos con muchas cristalitas orientadas al azar, el rendimiento aumenta al aumentar el ángulo de incidencia hasta un máximo cerca de los 70 u 80°, dependiendo de la energía y masa de la partícula incidente y de la topografía de la superficie [47].

Para el caso de aleaciones y compuestos, generalmente uno de los componentes es removido inicialmente a mayor velocidad provocando un enriquecimiento de la otra especie en la superficie. A bajas temperaturas, donde la difusión es despreciable, se alcanza un estado estacionario donde los átomos son removidos estequiometricamente. A temperaturas suficientemente altas puede producirse una variación considerable de la concentración hasta grandes profundidades.

Cuando el bombardeo se realiza con iones reactivos, se forma un compuesto superficial con estructura y composición distinta al material de partida. El comportamiento de la nueva superficie frente al bombardeo corresponderá a la del compuesto formado. Además al bombardear una superficie con iones energéticos no sólo se incorpora un componente más a la matriz sino que también se pueden inducir defectos y reordenamientos de los átomos existentes [48]

Al realizar análisis cuantitativos, es necesario controlar los parámetros que intervienen en el proceso de dekapado. Estos factores son [49]:

Energía de los iones. Como ya se mencionó, el rendimiento depende de la energía. En general, una distribución de energías simétrica alrededor de la media con un semi-ancho del 10% es suficiente para no introducir grandes errores.

Para estudios a baja energía (0,1 – 1 keV) se necesita una mejor definición del haz, debido a la fuerte variación del rendimiento en esa zona.

Masa. Para obtener resultados reproducibles se requiere un haz de iones de una sola masa en un estado definido de carga. En general las fuentes producen iones de distinta masa dependiendo de: la pureza del gas a ionizar, la corrosión de la propia fuente, y el reflujo de gases contaminantes de alguna otra parte del sistema. Algunas fuentes de iones muy sofisticadas incluyen un filtro de carga y masa.

Angulo de incidencia. Una dispersión de $\pm 5^\circ$ alrededor del ángulo medio de haz introduce errores relativos de menos del 5%, excepto para ángulos mayores a 75° donde el error es mayor.

Dosis. La simple integración de la corriente de muestra puede llevar a grandes errores en la determinación de la dosis debido a la emisión de una considerable cantidad de iones y electrones secundarios. Esto puede solucionarse utilizando una caja de Faraday que puede ser interpuesta periódicamente entre la muestra y el haz de iones.

Debido a la dificultad de conocer los valores de todos estos parámetros con la precisión requerida es conveniente realizar una calibración del cañón de iones a utilizar para distintas condiciones de operación (Energía del haz, enfoque, composición y presión del gas a ionizar).

Esta calibración consiste en medir el tiempo necesario para eliminar una capa de algún material de espesor conocido. Las interfases más utilizadas para este fin son multicapas de Ni-Cr [50] y Ta_2O_5 [51-54]. Es posible obtener anódicamente películas de Ta_2O_5 sobre Ta de manera muy controlada y reproducible dada la relación lineal entre el espesor del óxido y el potencial aplicado [55,56].

La composición superficial después de un cierto tiempo de bombardeo puede ser analizada tanto con AES [52,53,57,60-64] como con XPS [52,59,61], pero existen algunas razones experimentales, como son la velocidad de detección, radiación de fondo y resolución espacial, que hacen preferible a la primera (AES) [58]. El perfil en profundidad obtenido por AES aparece ensanchado comparado con el perfil verdadero. Este ensanchamiento tiene su origen en la resolución instrumental, la influencia de la profundidad de escape de los electrones Auger, y cambios en la topografía y composición superficial inducidos por el bombardeo. El perfil medido será una convolución del perfil verdadero con una función resolución [58]. Esta función puede obtenerse durante el proceso de calibración conociendo el perfil verdadero de la interfase Ta/ Ta_2O_5 [52]. Al analizar el perfil en profundidad de este óxido, es necesario tener en cuenta que al comienzo el oxígeno es removido preferencialmente

produciendo una capa no estequiométrica [59-62]. Este cambio en los óxidos se debe, además de a un efecto balístico, a un proceso químico [63].

La información que se obtiene con AES es exclusivamente de la superficie que queda después del bombardeo y no está relacionada con el proceso de remoción de material propiamente dicho. Como se mencionó, para analizar las especies que son arrancadas de la superficie se puede utilizar SIMS [64] como técnica complementaria.

I.4. Objetivos

El objetivo del presente trabajo es la preparación y caracterización de un modelo de catalizador que servirá luego para el estudio de reacciones sencillas sobre su superficie. El estudio de una reacción superficial requiere como punto de partida el conocimiento lo más detallado posible de la estructura y composición química de la superficie donde se va a llevar a cabo. El modelo de catalizador a estudiar consiste en una película de Co depositada sobre SiO₂ previamente formado sobre un monocristal de Si(100).

Para alcanzar este objetivo son necesarios varios pasos intermedios:

- Estudio del crecimiento de películas delgadas de Co sobre Si(100) a temperatura ambiente. Influencia de la composición del gas residual. Estabilidad frente al recocido a 700 K (temperatura común en procesos catalíticos).
- Estudio de la oxidación de Si (por bombardeo con iones oxígeno u otro procedimiento).
- Estudio de la formación de películas de Co sobre SiO₂. Estabilidad térmica.
- Estudio de la adsorción de oxígeno en el sistema Co/SiO₂/Si(100). Formación de óxidos de Co.

I.5. Estado actual de la investigación

Daré ahora un breve pantallazo de los resultados publicados sobre el sistema en estudio, a los efectos de centrar mejor la interpretación de mis resultados.

I.5.1. Silicio y óxidos de silicio

A medida que aumenta la integración de circuitos electrónicos en espacios cada vez más reducidos, crece la importancia de las superficies e interfases, dada la alta relación superficie-volumen. Las obleas de silicio que se utilizan en la industria de semiconductores, deben estar libres de contaminantes que puedan producir defectos en los procesos de crecimiento epitaxial, oxidación etc. Por este motivo la limpieza del Si por métodos químicos y bombardeo iónico ha sido muy estudiada [65-72].

A pesar de la escasa importancia técnica que tienen los semiconductores como el silicio en catálisis, los fenómenos de adsorción sobre semiconductores son de interés en el estudio del factor electrónico en catálisis [73-77]

La oxidación de obleas de Si monocristalino es de fundamental importancia en la construcción de dispositivos microelectrónicos. El SiO₂ es uno de los aisladores más usados en electrónica debido a sus propiedades mecánicas, químicas y eléctricas.

La interacción del oxígeno con Si ha sido extensamente estudiada. Sobre Si(111) a 600 K y 133 Pa de O₂ [78], utilizando Microscopía electrónica de Reflexión [79], y STM [80]. Sobre Si(100) [81-83].

Generalmente la oxidación se realiza en una atmósfera de oxígeno seco y a temperaturas de aproximadamente 1200 a 1400 K [84,85], aunque existen esfuerzos tendientes a disminuir dicha temperatura utilizando catalizadores para evitar la rápida difusión de los dopantes [86-89]. La oxidación del Si también puede realizarse a temperatura ambiente en atmósfera de O₂ seco, irradiando con luz ultravioleta. En este caso la principal especie oxidante es el O₃ [90,91].

El silicio presenta una capa de óxido nativo de aproximadamente 0,5 nm de espesor. El mecanismo propuesto para el crecimiento de este óxido es distinto al aceptado para la formación de óxido a alta temperatura [92,93].

La gran mayoría de los estudios que involucran al sistema silicio-oxígeno se realizaron utilizando oxígeno molecular, pero también han sido estudiadas fuentes alternativas de oxígeno tales como H₂O [94,95], NO [96], N₂O [97,98] y oxígeno atómico [99-101]. También puede oxidarse el Si a temperatura ambiente por métodos electroquímicos. La calidad de este óxido es inferior al del obtenido térmicamente ya que aparecen impurezas (principalmente Na, K, Cl y F) provenientes de los compuestos utilizados en la solución electrolítica [102]. Las propiedades electrofísicas del SiO₂ anódico pueden aproximarse a las del térmico por calentamiento en una atmósfera de gas noble por encima de 900 K, con este tratamiento la concentración de impurezas disminuye y se fortalecen los enlaces Si-O.

Pueden producirse películas ultra delgadas (<10 nm) de SiO₂ a temperatura ambiente y 10⁻⁵ Pa de O₂ por la acción del haz de electrones de un espectrómetro Auger (1,5 kV de energía) [103-105]

Es posible formar películas de óxido de silicio por bombardeo del Si con iones oxígeno. En este caso, la formación de la capa de óxido consta de dos procesos, el decapado y la incorporación de iones. Dependiendo del proceso que predomine se obtendrán películas con distintas características. Si el ángulo de incidencia de los iones está lejos de la incidencia normal (>40°), se obtendrán subóxidos (Si⁺, Si²⁺, Si³⁺), mientras que para incidencia normal y ciertos valores de energía de los iones se obtiene SiO₂ [106]. La presencia de subóxidos se puede inferir de la estructura fina de las transiciones Auger del oxígeno [107] y del Si.

Al estudiar superficies aisladoras o semiconductoras mediante espectroscopía de electrones Auger es necesario tener en cuenta que aunque esta técnica es considerada generalmente como no destructiva, en algunos casos el haz de electrones primarios puede alterar la composición de la superficie, induciendo diversos procesos, tales como desorción, coadsorción, disociación, etc. [108]. En el caso particular del SiO₂ se produce una pérdida preferencial de oxígeno con la consecuente reducción del óxido y aparición de Si elemental [109-112]. Otro efecto a tener en cuenta al analizar muestras aisladoras es el efecto de carga inducido por el bombardeo electrónico o de fotones,

este efecto modifica la posición y forma de los picos medidos dificultando su identificación [113]. Para el caso del SiO₂ se genera una carga superficial positiva que hace que los electrones emitidos experimenten un campo retardador que hace que sean detectados con menor energía [110]. Tanto la posición inicial de los picos Auger como el corrimiento con la dosis de electrones son dependientes de la energía del haz incidente. Estos efectos se pueden evitar utilizando un cañón de electrones o iones adicional para neutralizar la carga superficial [114].

El estudio de los corrimientos en energía de los picos Auger puede ser utilizado para caracterizar las propiedades eléctricas de películas delgadas de SiO₂ [115].

1.5.2. La interfase Co/Si

El estudio de las interfases metal-semiconductor es muy importante tanto desde el punto de vista científico como del tecnológico. El interés en estos sistemas radica en que las uniones metal semiconductor en general no son abruptas a escala atómica, y pueden producir toda una gama de perfiles de contacto [116].

En el sistema Co/Si se ha reportado la formación de tres siliciuros. Se encontró que a aproximadamente 400 °C el Co reacciona con el Si para formar Co₂Si, pero calentando el sistema durante más tiempo y/o a mayores temperaturas se forma CoSi. A alrededor de 500°C se forma CoSi₂ a expensas de la fase CoSi [117]. La fase termodinámicamente más estable es CoSi, por lo que un agregado de Co y recocido a 500 °C conduce a la transformación de CoSi₂ en CoSi pero con un posterior recocido a mayores temperaturas, la fase CoSi se convierte nuevamente en CoSi₂.

Entre los muchos siliciuros de metales de transición potencialmente aplicables en tecnología microelectrónica, el CoSi₂ presenta algunas ventajas (estabilidad térmica, baja resistividad, crecimiento epitaxial sobre Si) y por ello ha sido muy extensamente estudiado. La formación y estabilidad del CoSi₂ conlleva la interdifusión Co-Si y la correspondiente modificación de la interfase por tratamientos térmicos, lo que es una desventaja cuando uno piensa en el Si como un posible soporte para el Co utilizado como catalizador.

La mayor parte de los resultados reportados corresponden al crecimiento de Co sobre Si(111) que ha sido estudiado por diversas técnicas de análisis superficial: ARUPS, XPS, LEED, WF [118-123], AES [121,124,125], EELS [126,127], SEXAFS [126,10], HRRBS, TEM, RHEED [129-131], RBS, SEM [132], Ondas Estacionarias de Rayos X [133], Microscopía Electrónica de Ultra-alta Resolución [134], Elipsometría [135] y medidas de resistividad y efecto Hall [136]. En estos trabajos se reporta la formación de un siliciuro muy delgado con composición cercana a CoSi_2 (4 ML de Co ($\approx 0,35$ nm) reaccionan con Si para formar un espesor equivalente a 4 celdas unidad de CoSi_2 (≈ 1.3 nm)). A temperatura ambiente este espesor es suficiente para impedir una posterior interdifusión Co-Si. Para cubrimientos mayores de 10 ML crece una película de Co pura. La codeposición de Co y Si mediante la técnica de epitaxis por haces moleculares (MBE) y posterior recocido a 900 K produce capas monocristalinas de CoSi_2 de muy alta calidad [137]

Para el caso de crecimiento sobre Si(100) existe cierta discrepancia en los resultados. Por ejemplo, Gallego et al. [138] observaron por medio de UPS, AES y EELS que con el depósito de 1 ML de Co se forma una monocapa de CoSi_2 . Por encima de esta cantidad la velocidad de la reacción disminuye y una película de Co policristalino (con algo de Si interdifundido) comienza a cubrir capa a capa al siliciuro. Mientras que Meyerheim et al. [139] mediante un estudio SEXAFS-LEED-AES, reportaron que hasta 0,5 ML el Co se adsorbe en el plano (100), para cubrimientos entre 0,5 y 2,5 ML, los átomos de Co penetran en el retículo de Si ocupando espacios intersticiales. A mayores cubrimientos los átomos de Co reemplazan a los de Si. Finalmente a ≈ 19 ML comienza a crecer una sobrecapa de Co metálico.

También se ha reportado la formación inicial de CoSi seguido de crecimiento epitaxial de CoSi_2 en la interfase Si(100)/ CoSi [140] y formación secuencial de Co_2Si , CoSi y CoSi_2 [141].

Meyerheim [139] también reporta una observación que podría explicar esta discrepancia: Existe una fuerte dependencia de la formación de la interfase Co/Si(100) con el procedimiento de preparación. Cuando la superficie se limpia por bombardeo

iónico y recocido presenta mayor reactividad que cuando es preparada por *etching* químico seguida por recocido in situ. Gallego et al. [138] utilizaron el primer procedimiento, mientras que Meyerheim et al. [139] trabajaron sobre muestras obtenidas por el segundo método de limpieza.

Durante la formación de CoSi_2 mediante recocido rápido (RTA) de una película de Co sobre Si evaporado, se determinó, mediante el uso de marcadores de Ta, que la principal especie móvil es el Co [142].

Las estructuras tipo sándwich $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ son de gran importancia tecnológica, principalmente por su potencial uso en transistores de base permeable (PBS), contacto e interconexiones para circuitos integrados a muy gran escala (VLSI) y transistores metal-base (MBT) [143]. Estas estructuras se pueden obtener utilizando la técnica de síntesis mediante haz de iones (IBS, Ion Beam Synthesis) [144-146] que consiste en implantar Co utilizando un acelerador de iones. La energía de los iones varían entre 30 y 200 keV con densidades de corriente entre 1 y $8 \mu\text{A cm}^{-2}$, manteniéndose la temperatura del sustrato entre 600 y 700 K. En algunos casos se puede aumentar el espesor de la sobrecapa de Si mediante epitaxis desde la fase vapor a baja presión (LPVPE) [145] o continuar el crecimiento del CoSi_2 sepultado, depositando cobalto con el sustrato a 1100 K (endotaxis) siempre que la capa superior de Si sea menor que aproximadamente 100 nm [147].

En el presente trabajo se presentan resultados de crecimiento de Co sobre $\text{Si}(100)$ a temperatura ambiente y se discute la influencia que los posibles contaminantes tienen sobre el proceso de interdifusión.

1.5.3. El sistema Co/O_2

Debido a su gran importancia tanto en corrosión como en catálisis, la oxidación de metales de transición 3d ha sido objeto de numerosos trabajos de investigación utilizando técnicas de análisis de superficies [148-152]. La coadsorción de oxígeno y metales alcalinos sobre metales de transición es de considerable importancia para los catalizadores utilizados en la reacción de Fischer-Tropsch, como así también para

emisores termoiónicos de electrones [153-155]. Pirug et al. [156] encontraron un coeficiente de adhesión inicial de 0,13 para la adsorción de O₂ sobre Fe(110), mientras que si se preadsorbía K este valor se incrementaba hasta 1.

En particular la interacción del oxígeno con cobalto ha sido estudiada sobre Co(1010) [157-160], Co(0001) [161-164], Co(1120) [165-168], Co policristalino [160,169-173] y sobre la superficie (100) de la estructura metaestable tetragonal centrada en el cuerpo (bct) [174]. Los espectros de UP y XP de los óxidos de cobalto presentan características bien diferenciables de los del Co metálico [152]. Además, el Co metálico es ferromagnético mientras que el CoO es antiferromagnético, por lo tanto la oxidación está acompañada por una pérdida de magnetismo [175]. En la Tabla I.4 se resumen algunos resultados de la interacción de oxígeno con Co.

Grellner et al. [168] siguieron los cambios de función trabajo obtenidos de los espectros UPS durante la exposición de un monocristal de Co(1120) a O₂. A 100 K observaron un aumento en la función trabajo de 1.0 eV. Un aumento de la función trabajo es característico del oxígeno quimisorbido [162,176,177]. En el espectro UPS

Tabla I.4. Oxidos reportados sobre distintas superficies de Co.

Superficie expuesta	temperatura	Formación de óxidos		Coeficiente de adhesión
		Exposición	Especies observadas	
Co(1120)	100 K	>0,8 L	Co ₃ O ₄ , O quimisorbido [168]	
	320 K	>1 L	CoO [168]	
Co(0001)	300 K		CoO [163]	
	300 K	6,5 L	CoO, Co ₃ O ₄ (>1000 L) [162]	s ₀ ≅ 0,3
	80 K		Co ₃ O ₄ [164]	
	300 K		CoO [164]	
Co Policristalino	300 K	>20 L	Óxido de Co, no especifica estado de oxidación [173]	
(*)	120 K	>0,6 L	Co ₃ O ₄ [172]	s ₀ ≥ 0,6
(*)	300 K	>6 L	CoO [164]	
	295 K		CoO o Co ₃ O ₄ (**) [170]	

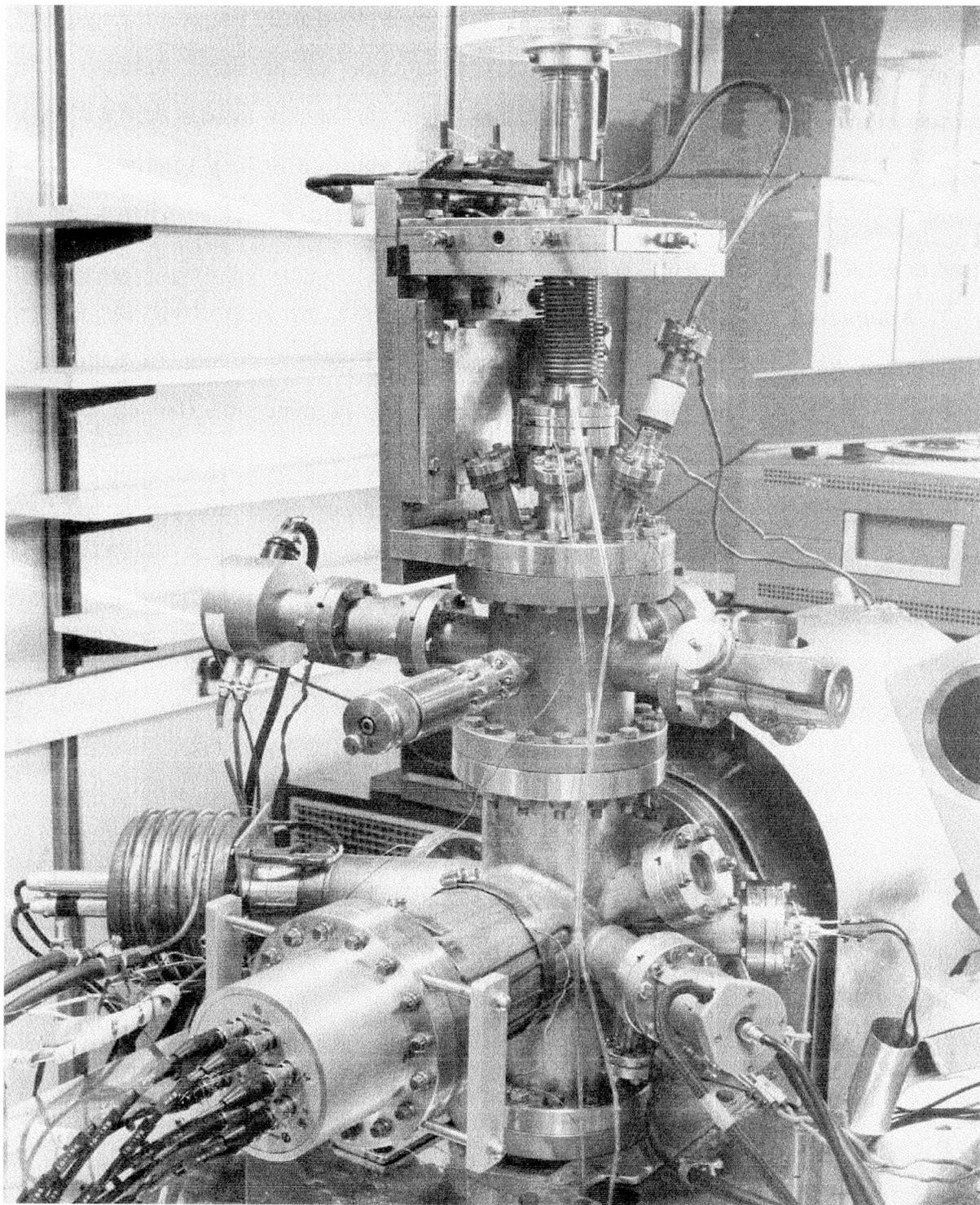
(*) Después del tratamiento de limpieza se obtuvo un patrón LEED característico de Co(0001).

(**) Se forma CoO durante la exposición a 6×10^{-6} Pa de oxígeno y Co₃O₄ a 30 Pa

observaron formación de Co_3O_4 que debería disminuir el valor de función trabajo, este efecto -según los autores- queda enmascarado por el aumento debido a la quimisorción. A 320 K se observa un aumento inicial de función trabajo de 0,8 eV y a partir de 1 L comienza a disminuir hasta alcanzar un valor de -0,1 eV (con respecto al cristal limpio). Una disminución de la función trabajo es característica de la incorporación de oxígeno a la red.

Aunque en estos trabajos la formación de Co_3O_4 ha sido observada a baja temperatura, no quiere decir que sólo pueda existir a baja temperatura. La formación de Co_3O_4 o CoO va a depender principalmente de la concentración de oxígeno disponible para la oxidación.

En condiciones de equilibrio el Co_3O_4 se produce por calentamiento de CoO en atmósfera de oxígeno. En los estudios realizados utilizando técnicas sensibles a la superficie, la formación de los óxidos en UAV ocurre en condiciones lejanas al equilibrio y está muy influenciada por la cinética del transporte de oxígeno desde la superficie hacia el seno del metal.



- Vista general del equipo empleado.

II. EXPERIMENTAL

II.1. Equipos utilizados

II.1.1. Sistema de Ultra Alto Vacío

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, para el estudio de superficies es indispensable trabajar en condiciones de ultra alto vacío. El sistema empleado para el presente trabajo fue diseñado y montado en nuestro laboratorio y consta de accesorios comerciales y otros contruidos en los talleres del INIFTA.

El sistema consta esencialmente de dos cámaras. En una de ellas, la llamada cámara de análisis (CA), se realizan los experimentos propiamente dichos, y en la otra, llamada cámara de pretratamiento (CPT), se introduce y acondiciona la muestra para ser pasada a la cámara de análisis sin exponer esta última a la presión atmosférica. En la figura II.1 se muestra un esquema de dicho sistema. Ambas cámaras y las tuberías son de acero inoxidable, las uniones están realizadas mediante bridas de UAV con juntas de cobre. Las válvulas cierran mediante un anillo de vitón, salvo la de dosificación que por ser de alta precisión lo hace por medio de un platillo de zafiro. La cámara de análisis es evacuada mediante un tren de vacío compuesto por una bomba crioscópica (Leybold Heraeus, cabezal RG-210, compresor de He RW2), una bomba turbomolecular (Balzers TPU 330) con una velocidad de bombeo de 330 litros por segundo y una bomba mecánica. Sobre la bomba turbomolecular se encuentra instalada una pieza de cobre que puede ser enfriada mediante el llenado de un Dewar con aire o nitrógeno líquido, el objetivo de esta superficie fría es retener gases y vapor de aceite que pudieran retroceder desde la bomba turbomolecular y contaminar el sistema de UAV. La cámara de pretratamiento es evacuada mediante una bomba turbomolecular (Balzers TPU 050) con una velocidad de bombeo de 50 litros por segundo y una bomba mecánica. En todo el sistema de vacío se encuentran distribuidas resistencias que permiten el calentamiento del sistema desde el exterior con el objetivo de

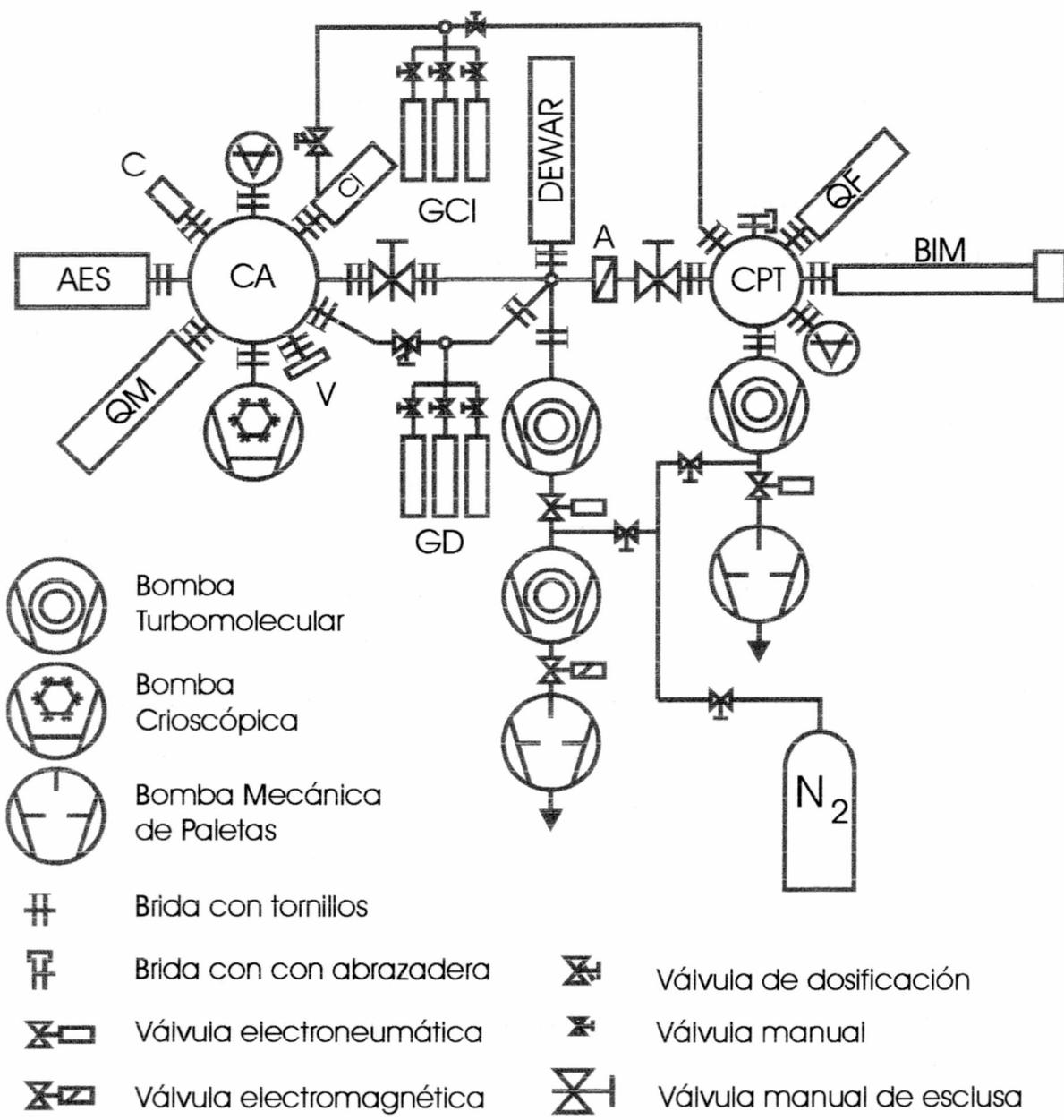


Figura II.1 Esquema del sistema de vacío, detalles en el texto.

desgasificar los distintos componentes. En la CA pueden obtenerse presiones tan bajas como 5×10^{-9} Pa mientras que en la CPT la presión límite es 1×10^{-7} Pa.

Existen dos posibilidades para el montaje de las muestras en la CA. Una es sobre un manipulador existente en dicha cámara que permite movimientos X,Y,Z y α ($\sim 180^\circ$) además de la posibilidad de calentar o enfriar la muestra pero que presenta la desventaja de la necesidad de ventear la cámara a presión atmosférica. La otra posibilidad es mediante la barra de ingreso de muestra (BIM) que se encuentra en la CPT. Esta barra opera completamente en UAV y se desplaza mediante un dispositivo magnético. Para posicionar adecuadamente la muestra en la CA, la CPT cuenta con un alineador (A) que permite modificar la dirección de ingreso de la barra a la CA.

La admisión de gases en la CA se realiza a través de válvulas dosificadoras (Balzers, UVD 035). Existen dos líneas de gases, una para el cañón de iones (GCI) y otra para dosificar sobre la muestra (GD). Ambas líneas pueden ser evacuadas en forma diferencial a través de una válvula de UAV (Balzers, UHV 016).

Para la medida de función trabajo fotoeléctrica la CA cuenta con una ventana de Zafiro (V) y un electrodo que se utiliza como colector de electrones (C).

Cuando es necesario abrir alguna parte del equipo para realizar reparaciones o cambiar muestras, este se ventea utilizando nitrógeno seco, para disminuir la presencia de sustancias contaminantes que luego son difíciles de eliminar del sistema, principalmente vapor de agua.

Medida y control de UAV

La presión total en la CPT es medida mediante un manómetro de ionización de cátodo caliente del tipo Bayard-Alpert [178] (Leybold Heraeus, IE-20). En este tipo de manómetros los electrones emitidos por un filamento incandescente ionizan a las moléculas de la fase gaseosa que son colectados por un electrodo situado en el centro del dispositivo de simetría cilíndrica. La corriente de iones medida resulta proporcional al número de partículas por unidad de volumen. El error relativo en la medida es $\approx 20\%$.

El manómetro utilizado en la CA es de tipo extractor (Leybold-Heraeus, Ionivac M-514). El principio de funcionamiento de este manómetro es el mismo que el de Bayard-Alpert, la diferencia radica en que en este último los iones deben pasar a través de una pequeña abertura para alcanzar el colector, de esta manera se disminuye aún más el límite de presión detectable (corriente negra producida por la emisión de rayos X), mejorando notablemente la exactitud de la medida.

Para tener un panorama completo del comportamiento de una superficie en UAV es necesario conocer, además de la presión total, la composición del gas residual. Con el fin de obtener las presiones parciales de los distintos gases que componen el sistema se emplean espectrómetros de masa. Existen varios tipos de espectrómetros de masa que se diferencian entre sí por el tipo de analizador, es decir, el sistema que produce la discriminación de los fragmentos con distinta relación masa/carga. Los espectrómetros utilizados en el presente trabajo son del tipo cuadrupolo. La ventaja de éstos es que son de diseño compacto y no poseen campos magnéticos. El analizador consiste de cuatro barras de sección hiperbólica de aproximadamente 10 cm de longitud a las que se le aplica un potencial de la forma $(U+V \sin(\omega t))$ a un par de barras opuestas y al otro par $-(U+V \sin(\omega t))$. Los iones que ingresan al analizador avanzan con una trayectoria oscilatoria y sólo los que tengan una determinada relación masa/carga podrán alcanzar el detector. La sintonía de las distintas relaciones carga/masa se realiza variando U y V , ω está en la región de radiofrecuencia. Las ecuaciones de movimiento de los iones como así también el principio de funcionamiento de otros tipos de espectrómetro pueden consultarse en [179]. El cuadrupolo de la CA (Leybold-Heraeus Quadruvac QM-200) está provisto de un multiplicador de electrones para amplificar la corriente de iones, mientras que el de la CPT (Leybold-Heraeus Quadruvac QF-200) mide la corriente de iones directamente mediante una copa de Faraday.

II.1.2. Espectroscopía Auger

Los componentes principales de un espectrómetro Auger son una fuente de excitación primaria, la muestra, un analizador y sistema de detección.

Fuente de excitación primaria

En principio puede utilizarse cualquier tipo de radiación que sea capaz de ionizar las capas internas de los átomos ya que la energía cinética del electrón emitido es independiente del proceso por el cual se origina el hueco.

Puede utilizarse una fuente de rayos X o un haz de electrones. La operación de una fuente de rayos X en UAV es mucho más complicada que un cañón de electrones, además el tiempo necesario para realizar un espectro es mucho más largo ya que el máximo flujo de fotones sobre la muestra que se puede alcanzar -del orden de 10^6 s^{-1} - es bajo comparado con los 10^{12} electrones s^{-1} que se alcanzan con un cañón de electrones. Aunque la probabilidad de fotoionización es algunos ordenes de magnitud mayor que la correspondiente a impacto electrónico, no alcanza a compensar la diferencia en el número de partículas incidentes. Una ventaja importante de la excitación con rayos X es la menor perturbación que estos producen sobre la superficie.

Un factor importante a tener en cuenta es el ángulo de incidencia de los electrones primarios. Al disminuir el ángulo de incidencia se logra una mayor sensibilidad superficial ya que disminuye la profundidad de penetración de los electrones incidentes y puede excitar un mayor número de átomos superficiales. Pero a ángulos muy bajos ($<6^\circ$) el rendimiento disminuye debido a la rugosidad superficial. Los mejores resultados se alcanzan con incidencia entre 10 y 15° . Por ejemplo en el caso de Fe evaporado sobre Si(111) se ha reportado un aumento en la señal Auger por un factor 10 comparado con incidencia normal [180]. Generalmente, por razones prácticas, se utilizan ángulos de incidencia de 90 , 60 ó 30° .

En el presente trabajo se utilizó un cañón de electrones capaz de operar en el rango 1 - 5 keV con incidencia normal a la superficie y un diámetro de haz desenfocado de $\approx 0,4 \text{ mm}$.

La muestra. Su manipulación

Puede ser cualquier sólido poli- o monocristalino, aunque obviamente sólo se podrán detectar elementos con al menos tres electrones, es decir, no pueden detectarse H y He. Para AES, es muy importante la posición de la muestra con respecto al analizador, por este motivo debe ser montada en un manipulador que permita situar la muestra en una posición adecuada para el análisis. Además, generalmente estos manipuladores permiten rotar y calentar o enfriar la muestra. Para evitar efectos de carga durante el bombardeo con electrones la muestra debe estar conectada a tierra. En el caso de materiales aisladores o semiconductores puede disminuirse el efecto de carga de varias maneras: trabajando con bajas corrientes primarias, variando el ángulo de incidencia de manera de lograr una mayor emisión de electrones secundarios, o trabajando con películas delgadas de los materiales aisladores. Esta última fue la metodología empleada en el presente trabajo.

El manipulador utilizado en el presente trabajo se muestra en la figura II.2 y fue construido en los talleres del INIFTA. En dicho manipulador el movimiento X-Y-Z se logra por medio de un fuelle de acero inoxidable cuyas bocas son desplazadas una respecto de la otra en forma controlada mediante tornillos. El enfriamiento de la muestra se consigue por circulación de aire líquido a través de tubos que ingresan a la cámara atravesando pasantes con aislación cerámica. Estos pasantes posibilitan también calentar la muestra por efecto Joule. Estos tubos se conectan al portamuestra mediante gruesos cables de cobre, lo que permite una muy buena conductividad térmica y eléctrica. En el presente trabajo el monocristal de Si(100) se montó sostenido mecánicamente por una chapa de Ta. Esta chapa se unió a los soportes de Mo mediante soldadura de punto. Por simplicidad en el dibujo no se indicaron las termocuplas que van ubicadas una entre la chapa de tantalio y la muestra y la otra adosada a la microbalanza de cristal de cuarzo (QCM).

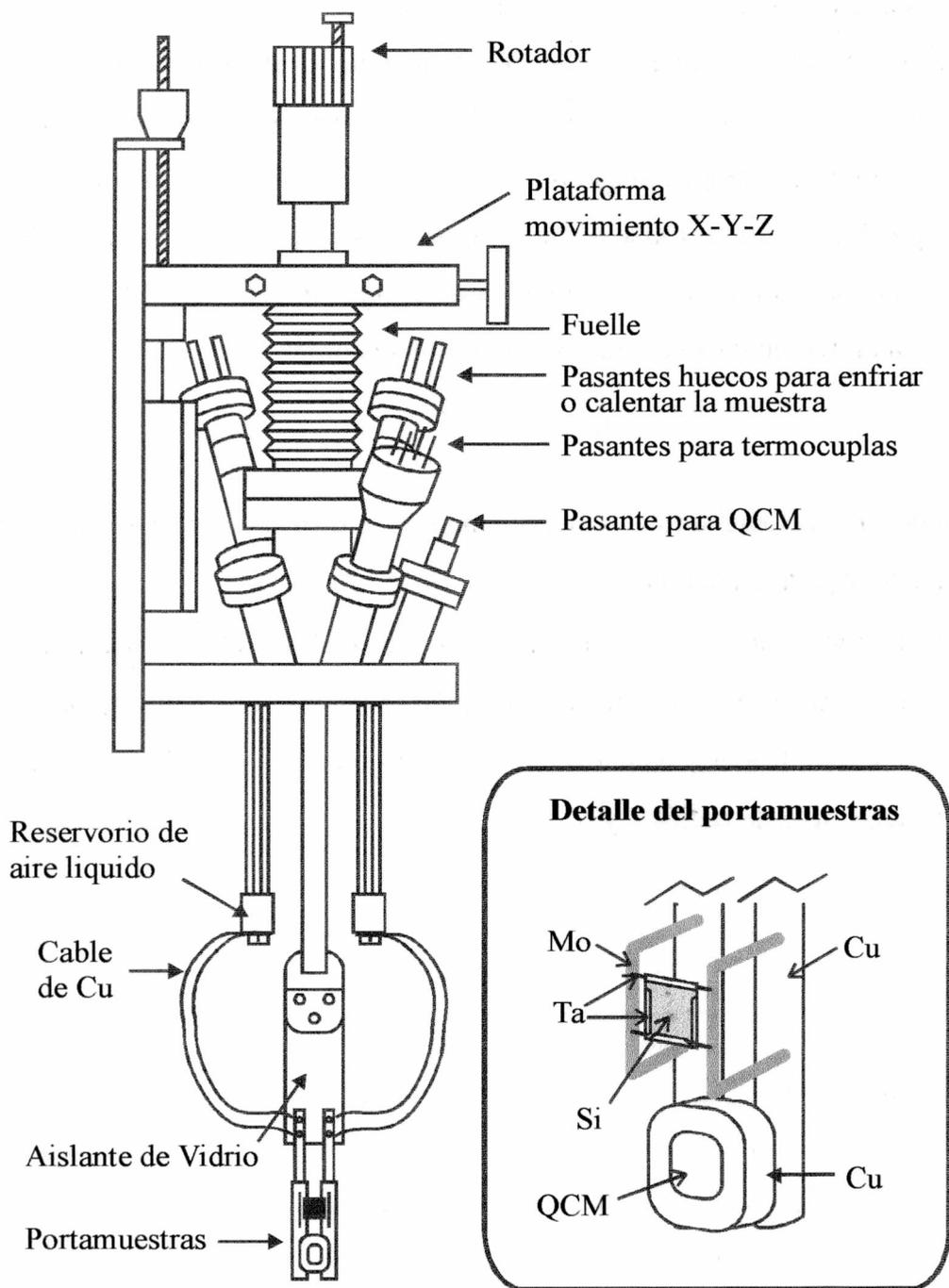


Figura II.2. Esquema del manipulador y portamuestras.

Analizador y detector

Muchos autores llaman directamente espectrómetro al analizador de energías en lugar de al instrumento completo, y esto es debido a que el analizador es el corazón del espectrómetro. Debido a la baja energía de los electrones analizados y a la dificultad de producir y manejar campos magnéticos en UAV, los analizadores tradicionales son todos de tipo electrostático. Existen varios tipos de analizadores, pero en AES el más común (y el más económico) es el analizador de espejo cilíndrico (CMA).

La resolución de un analizador suele definirse como:

$$R = \frac{\Delta E}{E_0} \quad (\text{II.1})$$

donde ΔE es el ancho total a media altura de la distribución de energía que pasa por el analizador para la energía E_0 .

Una alternativa a esta definición es utilizar el ancho total en la base ΔE_B . En el caso ideal $\Delta E_B = 2\Delta E$. Habitualmente la resolución se expresa porcentualmente.

Como se muestra esquemáticamente en la figura II.3, el CMA consiste en dos cilindros concéntricos de radios r_i y r_e .

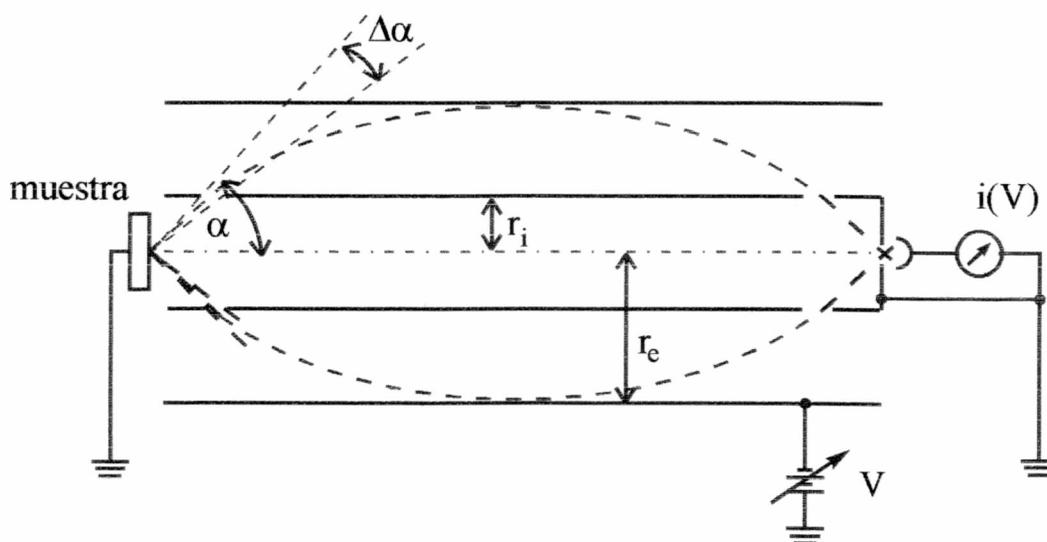


Figura II.3. Esquema del analizador de espejo cilíndrico.

El Cilindro interior está a tierra y el exterior a un potencial $-V$. Los electrones emitidos con un ángulo α desde una fuente situada sobre el eje de los cilindros pasan a través de una ranura en el cilindro interior y aquellos electrones con energía E_0 son deflectedados por el potencial entre los cilindros y pasan a través de otra abertura y son enfocados en el eje. La relación general entre V y E_0 es:

$$\frac{E_0}{eV} = \frac{K}{\ln(r_e / r_i)} \quad (\text{II.2})$$

Para el caso particular en que $\alpha=42^\circ 18'$, el CMA es un instrumento de enfoque de segundo orden y K vale 1,31.

El espectro se obtiene simplemente haciendo un barrido del potencial $-V$ aplicado. Es importante remarcar que como la transmisión del CMA varía con E_0 la distribución que se obtiene no es $N(E)$ sino $E \times N(E)$.

La resolución del CMA depende de la energía y está dada por:

$$\frac{\Delta E_B}{E_0} = 0,36 \cdot \frac{w}{r_i} + 5,55 \cdot (\Delta\alpha)^3 \quad (\text{II.3})$$

donde ΔE_B es el ancho en la base del pico ubicado a energía E_0 , w es el ancho de la ranura de entrada que es igual a la de salida, r_i es el radio del cilindro interno y $\Delta\alpha$ es el rango de ángulos con que los electrones que ingresan al analizador (ver figura II.3)

Como se indicó en la figura I.7, las transiciones Auger aparecen como pequeños picos superpuestos a una señal de fondo muy grande. Para resaltar estos picos es conveniente utilizar la derivada de la señal. El efecto de la derivada puede verse en la figura II.4 para el caso de una película de Cobalto sobre óxido de silicio. La derivada puede obtenerse electrónicamente superponiendo un pequeño voltaje de modulación al potencial del cilindro externo. La corriente del colector es comparada en un detector sensible a la fase (amplificador Lock-in) con la señal de referencia. La corriente colectada I es una función del potencial V , si la modulación es de la forma $k \sin \omega t$, I puede escribirse $I(V + \sin \omega t)$. Expandiendo en serie de Taylor y reordenando los

términos puede verse que la amplitud del primer armónico es proporcional a dI/dV , siempre que k sea lo suficientemente pequeña. En la práctica esta condición generalmente se cumple si la amplitud de modulación es menor que la mitad del ancho de un pico Auger. Como el ancho de los picos Auger varía, esta amplitud debe elegirse de manera tal de poder resolver sin distorsión el pico más angosto del espectro. Utilizando altas amplitudes de modulación se aumenta la sensibilidad pero a costa de resolución.

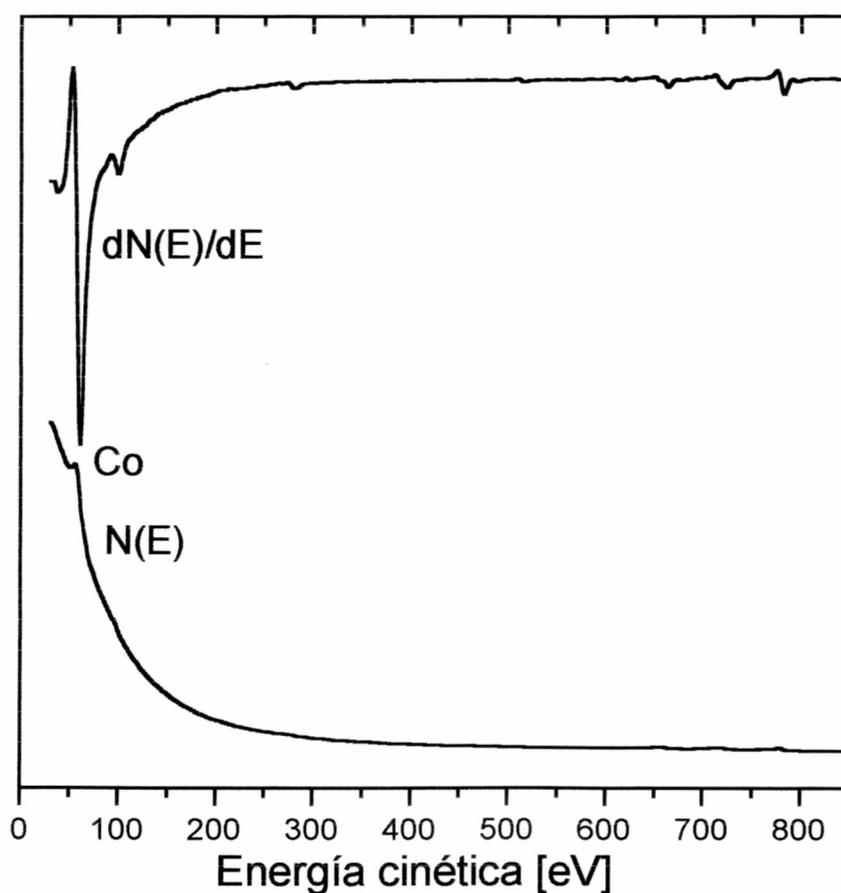


Figura II.4. Comparación del espectro Auger de una película de cobalto tomado en forma integrada con su correspondiente derivada.

II.1.3. Medida de cambios de función trabajo con un analizador de espejo cilíndrico (CMA)

La función trabajo es una medida muy sensible a los cambios que se producen en la superficie de un sólido. Existen varias técnicas para su determinación [181]. Una posibilidad es la medición de cambios en la función trabajo de un sólido en ultra alto vacío utilizando un espectrómetro de electrones Auger [28,30]. Entre las ventajas de este método se encuentra que, debido a la facilidad de enfoque de los electrones, provee una medida más localizada de la función trabajo (áreas menores al mm^2). Pero, por otro lado, debe considerarse que no da valores absolutos de función trabajo, y se introduce la perturbación que implica el bombardeo con electrones de 2 keV.

Descripción del método

Un electrón con una determinada energía que impacta con la superficie de un sólido libera electrones secundarios. Si su energía es mayor que la barrera de emisión pueden escapar al vacío y ser discriminados según su energía en un CMA, obteniéndose de esta manera la correspondiente distribución de energía de electrones secundarios ($N_{(E)}$) (región iv de la figura I.7).

En la figura II.5 se representan esquemáticamente las curvas $N_{(E)}$ para dos superficies con distinta función trabajo Φ_1 y Φ_2 . Debido a la diferencia de función trabajo las curvas están separadas por $\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1$. Para desplazar el espectro a una zona que sea más adecuada para el CMA la muestra se polariza a -27 V con respecto al analizador. Debido a la resolución finita de este ($\Delta E/E = 0,006$), el comienzo de la curva de distribución de energía no es abrupto. Experimentalmente la diferencia de función trabajo se determina extrapolando la máxima pendiente de las curvas hasta la línea de base (ver figura II.5).

II.1.4. Cañón de iones

Para la limpieza de las muestras, se utilizó un cañón de iones de cátodo frío (VG Microtech AG2). En este tipo de cañones, los electrones utilizados para generar

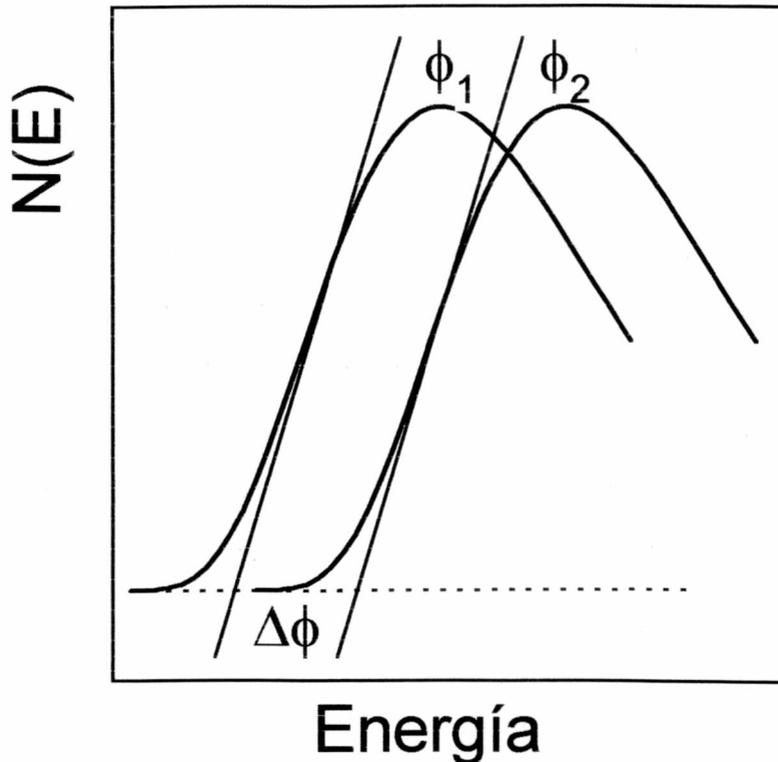


Figura II.5. Determinación de la función trabajo a partir de corrimiento de la curva de distribución de energía de los electrones secundarios.

los iones son producidos por efecto de un campo eléctrico muy intenso (descarga Penning). La ausencia de un filamento caliente hace posible la utilización de gases reactivos, como por ejemplo oxígeno. Una vez generados, los electrones son obligados a seguir una trayectoria helicoidal mediante la aplicación de un campo magnético aumentando así su recorrido y la probabilidad de colisión con las moléculas de gas. Una vez generados, los iones son acelerados pudiendo alcanzar una energía de hasta 10 keV. Una limitación de este tipo de cañones es que no se pueden utilizar bajas energías ya que el potencial utilizado para arrancar los electrones del emisor hace que la energía mínima de los iones sea de aproximadamente 600 eV.

Antes de abandonar el cañón los iones pasan por el centro de un electrodo cilíndrico al que se le puede aplicar un potencial de hasta 10 kV con el fin de enfocar el haz de iones.

II.1.5. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

Para determinar la masa de Co depositado, se empleó una microbalanza de cristal de cuarzo cortado con una orientación específica con respecto a los ejes cristalinos. Cuando al delgado piezoeléctrico se le aplica un potencial eléctrico periódico la tensión mecánica inducida hace vibrar al cristal con una determinada frecuencia. La capacidad de este dispositivo para determinar densidad superficial se basa en la dependencia de la frecuencia de vibración con la masa:

$$\Delta f \frac{\Delta f}{f_q} = -\frac{m_d}{m_q} \quad (\text{II.4})$$

Donde Δf es el cambio de frecuencia inducido por la deposición de material con densidad superficial m_d , f_q es la frecuencia de resonancia original y m_q la densidad superficial de la placa de cuarzo. Esta relación lineal es una aproximación que puede ser usada siempre que m_d sea menor que el 1% de m_q [182,183].

La ecuación II.4 puede escribirse como:

$$\Delta f = C_d \cdot m_d \quad (\text{II.5})$$

siendo C_d la sensibilidad másica dada por la siguiente expresión:

$$C_d = \frac{2f_q^2}{\rho_q v_q} \quad (\text{II.6})$$

donde ρ_q es la densidad del cuarzo (2650 Kg m^{-2}) y v_q es la velocidad de propagación del esfuerzo de corte (3340 m s^{-1}). En el presente trabajo se utilizó un cristal de cuarzo con una frecuencia de resonancia de 6 MHz, lo que resulta en una sensibilidad de $8,13 \text{ MHz Kg}^{-1} \text{ m}^2$. El instrumento utilizado para medir la frecuencia puede detectar cambios de un Hz, es decir puede detectar 1/10 de ML de un elemento de masa 60. Un punto importante a tener en cuenta es que la frecuencia también depende de la temperatura, por lo tanto es necesario que ésta permanezca constante durante la medida o hacer las correcciones necesarias.

II.1.6. Espectroscopía de fotoelectrones (XPS)

Al igual que en la espectroscopía de electrones Auger, los principales componentes de los equipos que usan esta técnica son: la fuente de excitación primaria y el analizador de energía.

Como la principal aplicación de XPS es obtener información acerca del estado químico de los elementos a partir de un análisis detallado de sus espectros, es necesario operar el equipo en condiciones que permitan tener la mayor resolución en energía posible. En la práctica esto significa utilizar resoluciones mejores que 1 eV. Como el ancho de la distribución de energía de los fotoelectrones depende del correspondiente ancho de la radiación incidente, se deben utilizar para la construcción del ánodo emisor de rayos X materiales con anchos de línea por debajo de 1 eV. En la tabla II.1 se muestran los anchos para líneas características de varios materiales.

Tabla II.1. Energía y ancho de varias líneas características de rayos X

Línea	Energía [eV]	Ancho [eV]
Y M ζ	132,3	0,47
Zr M ζ	151,4	0,77
Nb M ζ	171,4	1,21
Mo M ζ	192,3	1,53
Ti L α	395,3	3,0
Cr L α	572,8	3,0
Ni L α	851,5	2,5
Cu L α	929,7	3,8
Mg K α	1253,6	0,7
Al K α	1486,6	0,85
Si K α	1739,5	1,0
Y L α	1922,6	1,5
Zr L α	2042,4	1,7
Ti K α	4510,0	2,0
Cr K α	5417,0	2,1
Cu K α	8048,0	2,6

Como puede verse la línea M ζ del Y y el Zr son muy angostas y se han utilizado en aplicaciones especiales, pero su energía es demasiado baja y la cantidad de niveles que pueden excitarse con esta radiación resulta muy reducida para un análisis completo. Del resto las únicas cuyo ancho es menor que 1 eV son las líneas K α del Mg y Al, por ello son las universalmente utilizadas en XPS.

En los espectros aparecen tanto los fotoelectrones como los electrones Auger, en ciertos casos puede existir interferencia entre estos picos, esto puede resolverse cambiando el ánodo, ya que la energía de los fotoelectrones está directamente relacionada con la energía de la radiación incidente mientras que la energía de los electrones Auger es fija. Por esta circunstancia la mayoría de los equipos poseen ambos ánodos.

Otro tipo de fuente utilizada es la llamada radiación sincrotrón, que presenta la ventaja de tener muy alta intensidad así como la posibilidad de variar la longitud de onda de manera continua. Esto permite utilizar una longitud de onda adecuada para maximizar la sección eficaz de ionización, mejorando notoriamente la relación señal-ruido. Mediante la aceleración de electrones hasta 1-6 GeV de energía se puede obtener radiación electromagnética en el rango de 10 a 10^4 eV.

Al analizar la distribución de energía, la técnica XPS requiere mayor resolución que la espectroscopía Auger. Por este motivo actualmente se utiliza el analizador hemiesférico concéntrico o, anteriormente, el de espejo cilíndrico de doble paso, que consiste en dos CMA en serie de manera que los electrones que egresan del primero en lugar de incidir sobre el detector ingresan a un segundo CMA. Este fue el sistema empleado.

Los espectros XPS del presente trabajo fueron obtenidos en el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México, Laboratorio Ensenada, en un sistema de UAV comercial, LDM-32 (Riber S.A.) con AES-XPS (MAC-3, Cameca)*.

* El autor agradece al CONICET (Argentina) y CONACYT (México) por facilitar este intercambio científico.

II.2. Sistema de adquisición de datos

Tanto el espectrómetro Auger como los espectrómetros de masas fueron controlados parcialmente mediante una computadora personal (PC486). Se utilizó como interfase una placa PCL-812 de la firma Advantech Co., Ltd. , las siguientes son algunas de sus características técnicas más importantes:

8 canales diferenciales para entradas analógicas

Convertor analógico-digital (HAD574Z) de 12 bits y máxima frecuencia de muestreo de 30KHz

Reloj/contador programable INTEL 8253-5

2 canales de salida analógicos de 12 bits con una tensión de referencia interna de -5V o referencia externa de hasta 10V

El software para el manejo de estos instrumentos fue desarrollado íntegramente por el autor del presente trabajo en lenguaje BASIC, en base a la biblioteca de funciones suministrada por el fabricante.

El programa cuenta con las siguientes posibilidades:

a) Adquisición de espectros.

La toma de datos puede realizarse con visualización en tiempo real o se pueden leer un conjunto de datos para luego ser guardados o graficados. Esta última modalidad presenta la ventaja de poder utilizar mayores velocidades de barrido. Para obtener un espectro, se envía una señal a una salida analógica de la tarjeta, se lee la respuesta del instrumento una determinada cantidad de veces y se promedia, de esta manera se obtiene un par ordenado, luego se incrementa la señal enviada en una cantidad dependiente de la resolución necesaria y se vuelve a leer la respuesta. Este procedimiento se repite hasta finalizar el espectro. El número de lecturas que se promedia depende de la velocidad de barrido que se quiera utilizar.

b) Guardar los espectros en formato ASCII.

Este formato, a pesar de ocupar mucho espacio para su almacenamiento presenta la gran ventaja de poder ser leído por cualquier programa comercial.

c) Graficar los espectros en pantalla.

Además de mostrar los datos, esta opción permite ubicar los picos en el espectro y medir su altura. También ofrece una subrutina de suavizado que se explicará más adelante.

d) Restar espectros.

Permite restar dos espectros utilizando un factor de escala que puede dar cuenta de las diferentes condiciones en que se tomaron los espectros. Esta opción es especialmente útil en el caso de la espectrometría de masa para restar el espectro de vacío.

e) Comparar espectros.

Permite representar hasta cuatro espectros en pantalla con la misma escala a fin de poder comparar rápidamente posición y altura de los picos.

f) Seguir la evolución de señales en función del tiempo.

Permite sintonizar una secuencia de puntos de un espectro y ver cómo evolucionan las señales en el tiempo, por ejemplo durante un tratamiento térmico.

II.3. Suavizado de espectros

Cuando los experimentos requieren una alta velocidad de barrido o muy baja corriente de electrones primarios, los espectros resultantes presentan una pobre relación señal-ruido. En estos casos, para poder obtener la mayor cantidad de información posible de los espectros, se hace indispensable el suavizado de éstos mediante algún procedimiento matemático.

En el presente trabajo se utilizó un algoritmo de "splines" de tercer orden. Su operativa puede aclararse de la siguiente manera: dados n pares ordenados (x_k, y_k) , que representan el espectro experimental, se le asignan $n-1$ polinomios de tercer orden

$$f_k(x) = a_k(x - x_k)^3 + b_k(x - x_k)^2 + c_k(x - x_k) + d_k, k = 1, \dots, n-1 \quad (\text{II.7})$$

La función con la que se va a aproximar el espectro está compuesta por estos polinomios

$$f(x) = \begin{cases} f_1(x) & \text{para } x < x_1 \\ f_k(x) & \text{para } x_k \leq x < x_{k+1} \\ f_{n-1}(x) & \text{para } x_{n-1} \leq x \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Para obtener una función suave es necesario que f tenga derivada de orden cero, uno y dos continuas, es decir:

$$f_{k-1}^{(i)}(x_k) = f_k^{(i)}(x_k), \quad k = 2, \dots, n-1; \quad i = 0, 1, 2 \quad (\text{II.9})$$

Para determinar los cuatro coeficientes unívocamente es necesaria una condición adicional:

$$[f_k(x_k) - y_k] \lambda_k = \begin{cases} f_k^{(3)}(x_k) & \text{para } k = 1 \\ f_k^{(3)}(x_k) - f_{k-1}^{(3)}(x_k) & \text{para } k = 2, \dots, n-1 \\ -f_{k-1}^{(3)}(x_k) & \text{para } k = n \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

donde λ_k (para $k=1, \dots, n$) son factores de peso. El grado de interpolación de la función f sobre los datos experimentales puede cambiarse variando este parámetro. Valores altos de λ producen poco suavizado, para λ tendiendo a infinito la función pasa por todos los puntos experimentales, mientras que para λ pequeños el suavizado es más fuerte, finalmente para $\lambda=0$, el resultado es una regresión lineal sobre los datos experimentales.

Este algoritmo puede utilizarse para eliminar el fondo de los espectros Auger si se utilizan valores pequeños de λ tales que permitan eliminar los picos del espectro.

III. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DE COBALTO SOBRE SILICIO (100)

III.1. Generalidades

Como sustrato se utilizó un monocristal de Si(100) de $10 \times 10 \text{ mm}^2$. El montaje de esta muestra en el manipulador fue descrito en II.1.2. El Silicio presenta una red cúbica centrada en las caras con estructura de diamante con un parámetro de red de 0,357 nm (figura III.1). Todos los estudios de crecimiento y caracterización de las películas de Co fueron realizadas en UAV por las razones ya apuntadas. Además, es sabido que la composición superficial del monocristal y su comportamiento en UAV dependen fuertemente del procedimiento de limpieza [69].

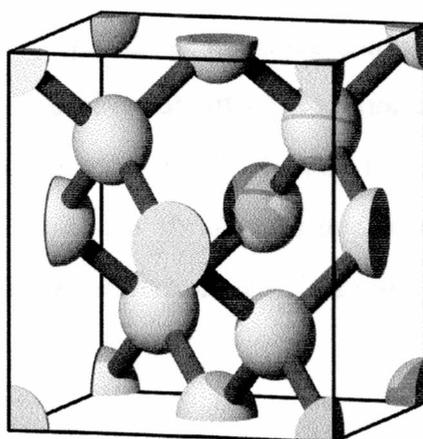


Figura III.1. Estructura cristalina del Si.

La muestra utilizada en el presente trabajo fue sometida a una limpieza química previa a su introducción en UAV y una vez en vacío se completó la limpieza mediante bombardeo con iones Ar^+ . El Cobalto (Goodfellows metals 99,998%) se depositó sobre el Si por sublimación desde un filamento calentado por efecto Joule. Se utilizaron velocidades de aproximadamente $7 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-2} \text{ min}^{-1}$, midiendo la cantidad depositada mediante una microbalanza de cristal de cuarzo.

El cobalto a temperatura ambiente y presión atmosférica presenta una estructura cristalina hexagonal compacta denominada β Co, con los siguientes parámetros de red: $a_0=0,25071$ nm, $c_0=0,40686$ nm. A 695 K ocurre una transición de fase a α Co con una estructura cúbica centrada en las caras y $a_0= 0,35447$ nm.

Tanto la limpieza del Si como el crecimiento de las películas de cobalto fueron monitoreadas utilizando espectroscopía de electrones Auger.

La composición del gas residual en contacto con las superficies a estudiar fue controlada mediante espectrometría de masa. Se estudió el crecimiento de las películas tanto en presencia de oxígeno en el gas residual, a una presión parcial de aproximadamente 5×10^{-10} mbar, como en ausencia de este, o mas estrictamente hablando, manteniendo la presión parcial de oxígeno por debajo de 10^{-11} mbar.

III.2. El espectro Auger del Si

La configuración electrónica del Si es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ y presenta dos familias de transiciones Auger, una generada a partir de un hueco en la capa K(KLL) y otra a partir de un hueco en la capa L(LVV). En el presente trabajo se prestará especial atención a esta última debido a que además de ser la de mayor intensidad es la que contiene mas información química de la superficie, ya que involucra electrones de valencia.

Tabla III.1 Energía de enlace de los electrones en el Si. Se toma como cero de energía el nivel de Fermi [67].

Capa	Energía de enlace [eV]
K	1839
L ₁	149
L ₂	100
L ₃	99
M ₁	8
M _{2,3}	3

En la tabla III.1 se presentan las energías de enlace de los electrones en el Si. No es posible calcular las energías Auger exactamente a partir de energías de enlace en el estado fundamental ya que para que ocurra el proceso Auger, el átomo es ionizado y esto provoca un corrimiento en la energía de los electrones restantes. Se puede obtener una buena aproximación a la energía Auger utilizando los niveles de energía del átomo siguiente en número atómico, en este caso el fósforo [67]. La energía de la transición $E_{W_oXpYq}(Z)$ está dada por:

$$E_{W_oXpYq}(Z) = E_{W_o}(Z) - E_{Xp}(Z) - E_{Yq}(Z+1) \quad (III.1)$$

donde W_o es el nivel de energía del hueco inicial en el átomo con número atómico Z , Xp el del electrón que ocupa el hueco y Yq el del electrón emitido.

Para obtener mejores resultados se puede introducir un factor de corrección dado por:

$$\Delta E = \Delta Z[E_{Yq}(Z) - E_{Yq}(Z+1)] \quad (III.2)$$

El factor ΔZ se determina experimentalmente. La expresión final para la energía del transición es:

$$E_{W_oXpYq}(Z) = E_{W_o}(Z) - E_{Xp}(Z) - E_{Yq}(Z) + \Delta E \quad (III.3)$$

Tabla III.2. Energías de las transiciones Auger del Si calculadas usando: a) los niveles de energía para el Si en el estado fundamental (Tabla III.1) y b) Los niveles de energía correspondientes al fósforo para el electrón emitido.

Transición	Energía (eV) usando los niveles del estado fundamental del Si	Energía (eV) usando los niveles del P para el electrón emitido
$L_1L_{2,3}M_1$	41	33
$L_1L_{2,3}M_{2,3}$	46	39
$L_{2,3} M_1 M_1$	84	76
$L_{2,3} M_1 M_{2,3}$	89	82
$L_{2,3} M_{2,3} M_{2,3}$	94	87
$L_1 M_1 M_1$	133	125
$L_1 M_1 M_{2,3}$	138	131
$L_1 M_{2,3} M_{2,3}$	143	136

En la tabla III.2 se presentan las energías de las transiciones de la serie L para el silicio, calculadas a partir de las energías del estado fundamental del Si (tabla III.1) y utilizando la ecuación III.1, empleando los niveles de energía del fósforo para el electrón emitido.

Debido a la incertidumbre en ΔZ para cada transición en la ecuación III.2 es difícil asignar las transiciones en el espectro Auger del Si (figura III.2). Los picos observados a 36 y 44 eV se deben probablemente a las transiciones $L_1L_{2,3}M_1$ y $L_1L_{2,3}M_{2,3}$ respectivamente, el pico a 92 eV corresponde a la transición $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ mientras que los picos que aparecen a 75 y 83 eV se asignan a $L_{2,3}M_1M_1$ y $L_{2,3}M_1M_{2,3}$.

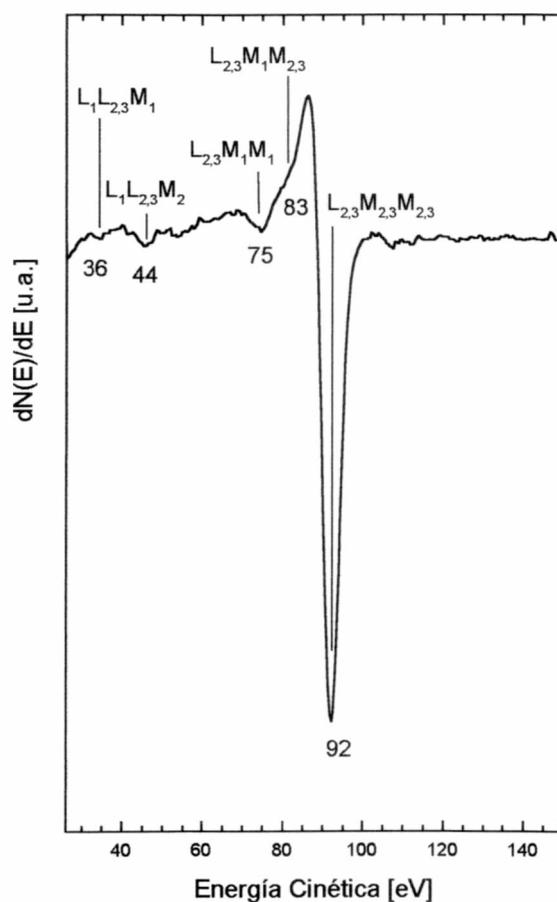


Figura III.2. Región de baja energía del espectro Auger del Si

Los pequeños picos a 55 eV y 108 eV no pueden ser asignados por comparación con la tabla III.2. Se ha sugerido que el pico a 57 eV corresponde a una pérdida de energía, mientras que el de 108 eV corresponde a la misma transición que el de 92 eV pero en este caso el estado inicial no es un átomo de Si en su estado fundamental si no que es uno que ya se encontraba ionizado, producto de un proceso de emisión anterior [67].

III.3. Limpieza y caracterización del Si(100)

Como primer paso en la obtención de una superficie limpia de Si(100) se utilizó el siguiente procedimiento:

- 1) 15 minutos en HF al 10%
- 2) se enjuagó con H₂O
- 3) 10 minutos en HCl-H₂O₂-H₂O 4:1:1 a 350 K (se mezcla el HCl con H₂O, se lleva a temperatura y se agrega el agua oxigenada 3 minutos antes de utilizar)
- 4) se enjuagó con H₂O en ultrasonido.

Este tratamiento forma una delgada capa de óxido de silicio que disminuye la posterior contaminación con carbono.

En la figura III.3 se muestran los espectros Auger del cristal de Si tal como se introdujo en el sistema de ultra alto vacío (curva **a**) y luego de la limpieza por bombardeo con Ar⁺ (curva **b**).

En el espectro **a**, además de las transiciones correspondientes al Si se observan picos adicionales. Un pico muy intenso a 511 eV, correspondiente al oxígeno y una estructura compleja a la izquierda del pico de Si de 92 eV. Esta estructura es característica de los óxidos de silicio, los dos picos mas intensos, a 78 y 65 eV están asociados con transiciones desde orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes de la cuasi molécula Si-O-Si [112]. El pico de 92 eV corresponde a Si coordinado con 4 átomos de Si. La contaminación con carbono es apenas detectable, el pico Auger de este elemento aparece a 272 eV.

Después de bombardear esta superficie durante 30 minutos con Ar⁺ de 2 keV y una densidad de corriente de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Am}^{-2}$, se observa la desaparición de la estructura

correspondiente al óxido de Si y aparece una nueva transición a 215 eV correspondiente a Ar implantado en la superficie.

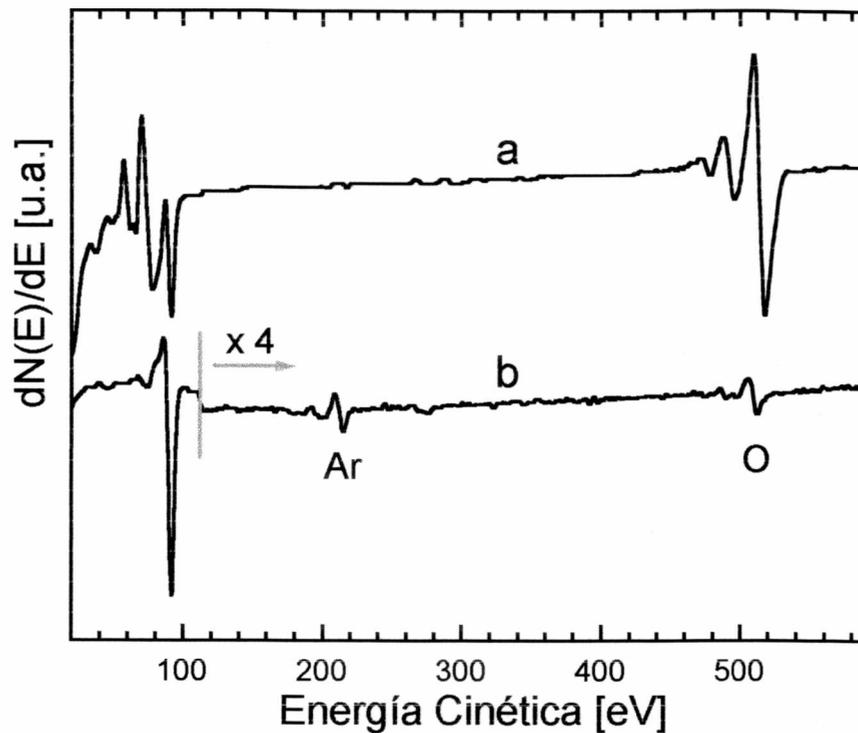


Figura III.3. Espectro Auger del Si tal como se introdujo a la cámara de UAV (curva a) y después del bombardeo con Ar^+ de 2 keV (curva b).

III.4. Determinación del espesor de los depósitos

Como una primera aproximación para obtener las condiciones de operación del evaporador de Co, se midió la temperatura del filamento en función de la corriente eléctrica que circulaba por el mismo utilizando un pirómetro óptico. Con estos datos y los valores de presión de vapor tabulados para el Co [184] se construyó un diagrama de presión de vapor en función de la corriente, que es el parámetro que se utiliza luego para regular la velocidad de evaporación. Este procedimiento se repitió cada vez fue necesario cambiar el filamento de cobalto.

Una vez seleccionada la corriente de operación se midió la frecuencia de la microbalanza en función del tiempo de evaporación. Los resultados se muestran en la

figura III.4. Como se mencionó en II.1.5 esta frecuencia tuvo que ser corregida por el cambio de temperatura durante la evaporación. La temperatura inicial del sustrato fue de 298 K, y se incremento gradualmente durante las evaporaciones hasta un total de 10 K. La sensibilidad másica del cristal de cuarzo utilizado es de $8,13 \text{ MHz kg}^{-1} \text{ m}^2$. El cambio de velocidad de evaporación que se observa en la figura III.4 se debe a problemas de estabilidad del evaporador que se hacen notorios a periodos de evaporación cortos. Se obtuvo una velocidad de evaporación de $7,4 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ hasta los primeros 12 minutos y de $5 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ hasta el final de las evaporaciones. Estos valores se pueden transformar en monocapas [ML] por minuto si se supone alguna forma de crecimiento para el depósito de Co. Si el Co crece según su propia estructura cristalina y queda expuesta su cara cristalina mas compacta, la (0001), la densidad superficial sería $1,8304 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$. Con esta suposición las velocidades de evaporación resultan $0,4 \text{ ML min}^{-1}$ y $0,3 \text{ ML min}^{-1}$.

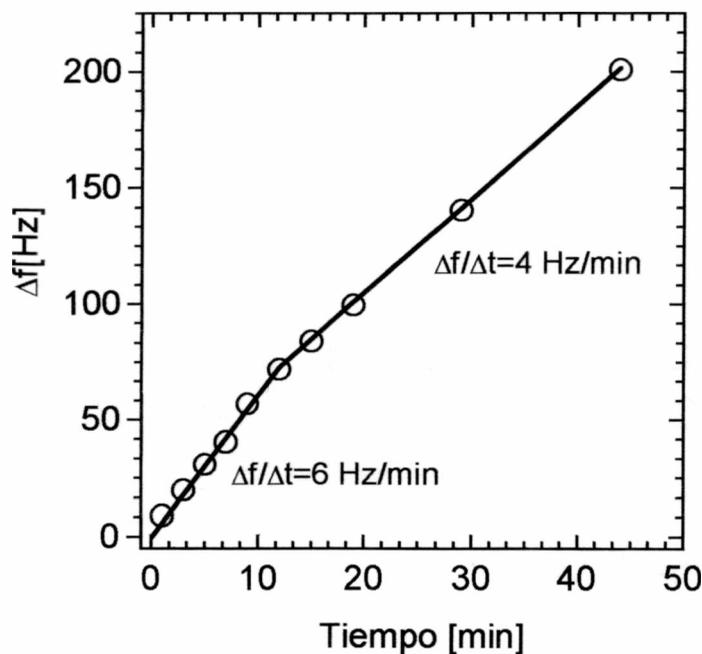


Figura III.4. Variación de la frecuencia corregida de la microbalanza en función del tiempo de evaporación de Co.

III.5. Crecimiento de películas de Co sobre Si(100) en ausencia de oxígeno

Para estudiar el crecimiento de una película de Co mediante espectroscopía de electrones Auger es necesario tener claro cuáles son las características del espectro Auger del Co. Para esto se tomó un espectro Auger de una película de Co lo suficientemente gruesa como para que pueda ser considerado Co puro y se asignaron las transiciones correspondientes en el espectro, el resultado se muestra en la figura III.5.

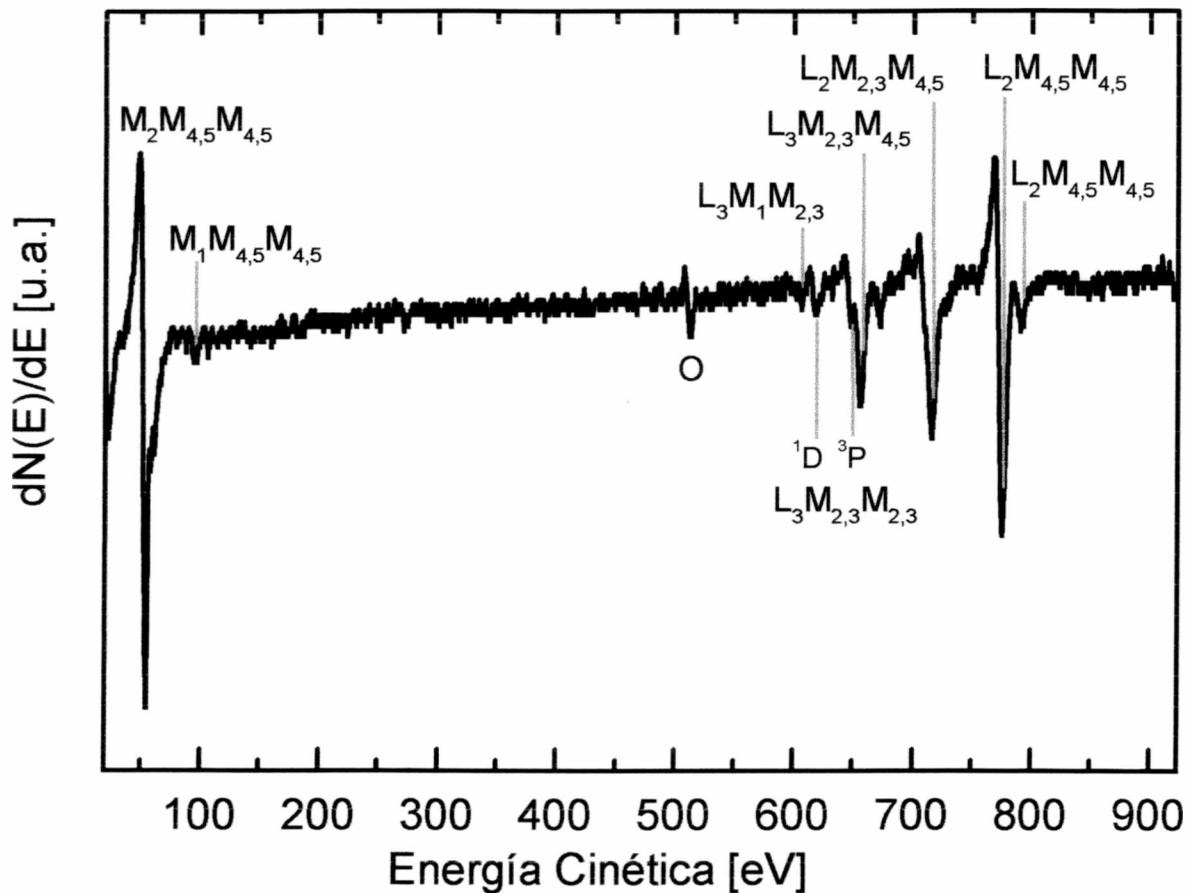


Figura III.5. Espectro Auger del Co.

Se realizaron evaporaciones de Co en etapas hasta completar un espesor nominal de 14,5 ML medidos con la microbalanza. Antes de la primera evaporación se desgasificó el filamento de cobalto a 1100 K durante media hora, en este período se ubicó la muestra de espaldas al evaporador. Antes de cada etapa de evaporación se

dejó estabilizar el filamento durante un minuto a la temperatura de evaporación (~1300 K), una vez transcurrido este tiempo se enfrentaba la muestra al evaporador. De esta manera se logró obtener una velocidad de evaporación constante durante todo el experimento.

La presión base, antes de comenzar las evaporaciones, fue de 2×10^{-10} mbar, compuesta principalmente por H_2 , H_2O y N_2 en una relación 20:1:1. Durante las evaporaciones la presión se incrementó hasta 10^{-9} mbar casi exclusivamente de H_2 con una pequeña contaminación con CO_2 , por debajo de 10^{-10} mbar. En todo momento la presión parcial de O_2 se mantuvo por debajo de 10^{-11} mbar.

III.5.1. Evolución del espectro Auger durante el depósito

En la figura III.6 se muestran algunos espectros Auger tomados de 20 a 600 eV durante el proceso de formación de la película de Co. Las condiciones en que se tomaron los espectros fueron:

- Energía el haz de electrones primarios: 2 keV
- amplitud de modulación: 4 eV_{p-p}
- sensibilidad: $100 \mu V$
- constante de tiempo: 0,1 s

En la figura puede verse que inicialmente el Si contenía una pequeña cantidad de carbono. Al aumentar la cantidad de Co depositada se observa una disminución del pico característico del Si a 92 eV mientras aumenta el del Co a 54 eV. Con 10 ML de Co la señal LVV del Si es prácticamente indetectable (el pequeño pico que se observa en esa región corresponde al $Co_{M_{VV}}$ en 95 eV). Para obtener información cuantitativa de estos espectros se utiliza la señal Auger normalizada, que se define de la siguiente manera:

$$A_i = \frac{\alpha_i I_i}{\sum_j \alpha_j I_j} = X_i \quad (\text{III.4})$$

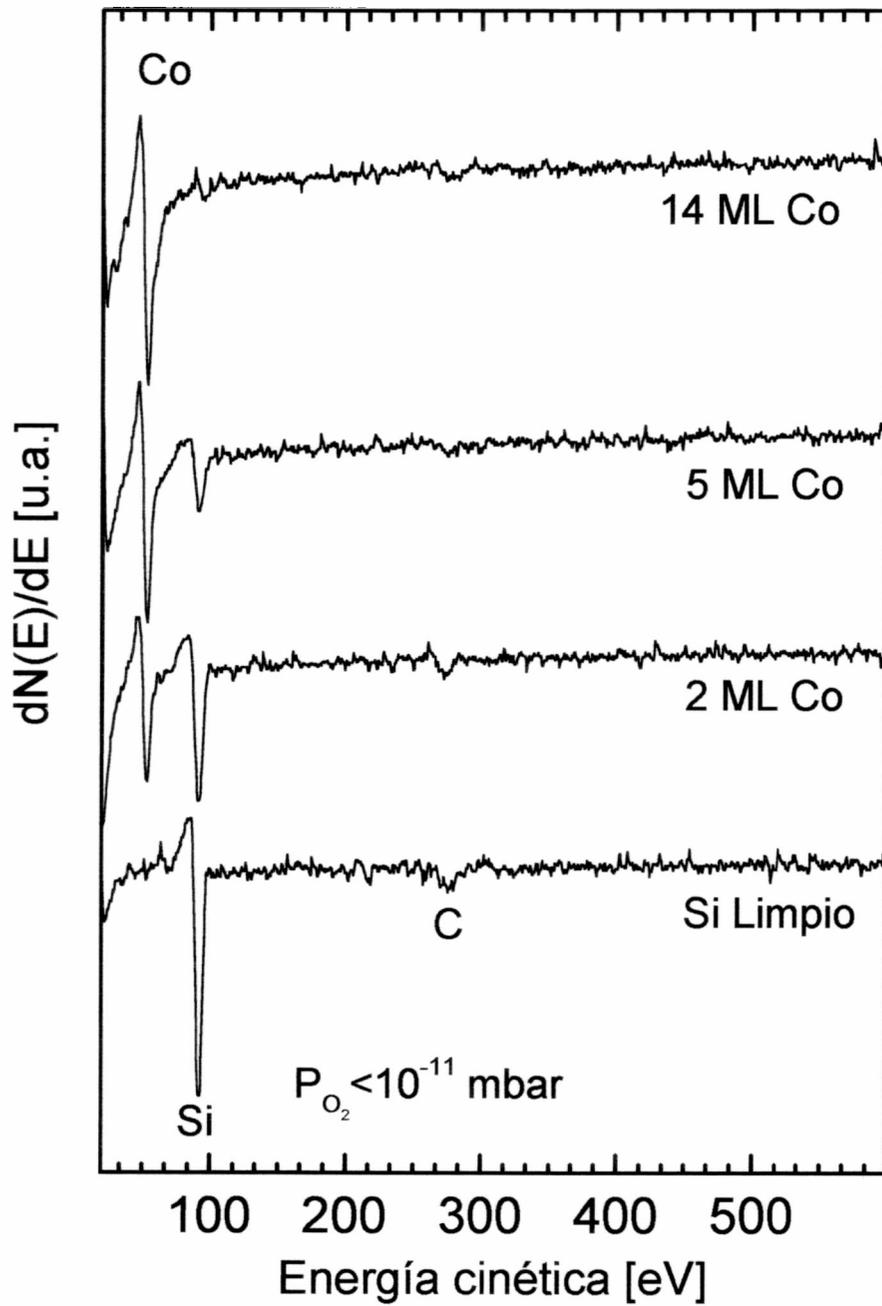


Figura III.6. Evolución de los espectros Auger durante la formación de una película de cobalto en ausencia de oxígeno en el gas residual.

donde I es la señal Auger tal como se mide en los espectros (en nuestro caso, la altura pico a pico), X_i es la concentración atómica, j varía sobre todos los elementos presentes en la muestra y α_i es la inversa de la sensibilidad Auger, definida mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha_i^0 I_i^0 = I_s^0 \quad (\text{III.5})$$

donde el supraíndice 0 se refiere al elemento puro y s es un elemento estándar elegido arbitrariamente.

La suposición $\alpha_i = \alpha_i^0$ implica que se desprecian ciertos efectos conocidos como efectos de matriz. Algunos de ellos son:

a) Efectos químicos. La energía y la forma de un pico Auger pueden variar con el entorno químico del emisor, especialmente cuando en la transición intervienen electrones de valencia.

b) Difracción. tanto de los electrones incidentes como de los electrones Auger

c) Pérdida de energía. Las secciones eficaces para procesos inelásticos pueden variar con la composición superficial, esto puede cambiar la probabilidad de ionización, la probabilidad de escape y la forma del pico Auger, afectando al α efectivo.

d) Factor de retrodispersión. Los electrones retrodispersados con suficiente energía incrementan la intensidad del haz primario. Este factor de retrodispersión es generalmente mayor para los elementos más pesados y las transiciones de baja energía.

Los factores de sensibilidad pueden encontrarse en la bibliografía [39] pero es fundamental tener en cuenta que los valores de α son muy dependientes de los parámetros experimentales y del tipo de analizador utilizado, por lo que es conveniente calcularlos a partir de la medida de espectros estándar tomados con el mismo instrumento en las mismas condiciones.

El error en las concentraciones calculadas usando la ecuación III.4 es de aproximadamente un 20%, esto puede mejorarse si se utilizan valores más precisos de

$\alpha_i(X_i)$, determinados a partir de compuestos conocidos con X_i cercano al de la superficie que se está estudiando.

En la figura III.7 se muestra la variación de la señal Auger normalizada en función del espesor del depósito. Para el cálculo del factor de sensibilidad se utilizó la medida de la señal para el Si limpio y para una película de Co lo suficientemente gruesa como para que no se observe la señal Auger proveniente del sustrato.

Durante la formación de una película homogénea, la señal normalizada del sustrato decae exponencialmente con el espesor del depósito según la siguiente ecuación:

$$A_s = e^{-\frac{z_i}{D_i(E_s)}} \quad (\text{III.6})$$

donde z_i es el espesor del depósito del material i y $D_i(E_s)$ es el camino libre medio de los electrones de energía cinética E_s en el material depositado.

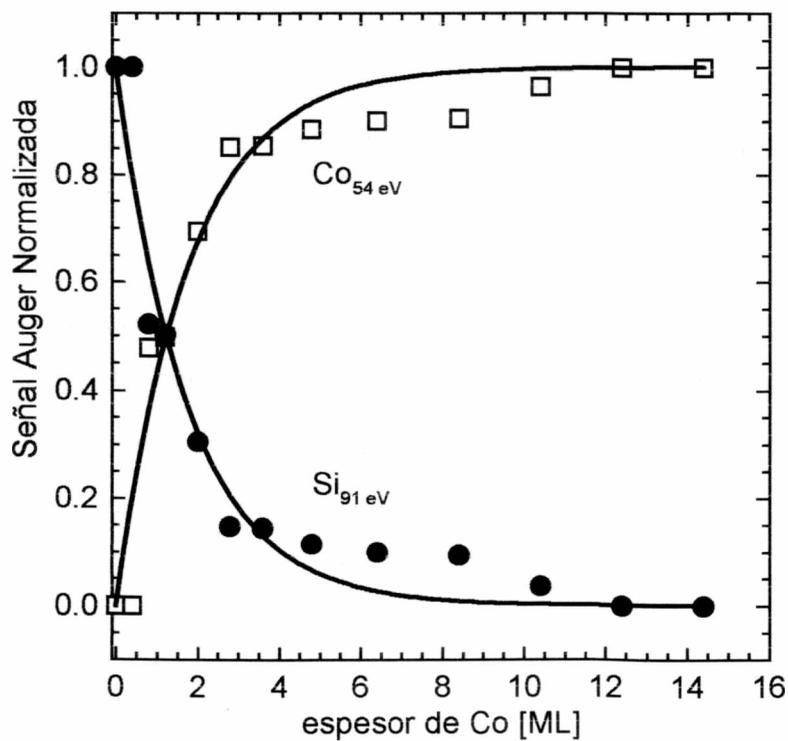


Figura III.7. Variación de la señal Auger normalizada del Co y el Si durante la formación de una película de Co sobre Si(100) a temperatura ambiente y en ausencia de oxígeno en el gas residual.

El camino libre medio en nm puede ser evaluado mediante la siguiente expresión [185]:

$$D_i(E_S) = \frac{217}{E_s^2} + 0,072 \left[\left(\frac{M_i}{\rho_i n_i N_A} 10^{24} \right)^{\frac{1}{3}} E_S \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.7})$$

donde E_S es la energía de la transición Auger del elemento S, M_i es el peso molecular del elemento i en g mol^{-1} , ρ_i es la densidad del elemento i en kg m^{-3} , n_i es el número de átomos en la molécula del elemento i y N_A es el número de Avogadro. Para el caso de los electrones del Si de 92 eV viajando a través del Co, el camino libre medio calculado de esta manera resulta de 3,5 nm.

En la ecuación III.6 se puede remplazar el espesor de la película de Co por el producto de la velocidad de evaporación por el tiempo ya que la velocidad es constante a lo largo de todo el proceso.

$$A_s = e \frac{v_i t}{D_i(E_s)} \quad (\text{III.8})$$

En la figura III.7 se representan con líneas llenas las señales Auger normalizadas calculadas a partir de esta ecuación. Puede observarse que el ajuste con los datos experimentales es muy bueno excepto por una pequeña desviación entre 3 y 9 monocapas. Esta desviación indica la existencia de interdifusión Co-Si. Por encima de 12 monocapas el espesor de la película es tal que la señal del sustrato ya no es detectable.

III.5.2. Decapado de la película de Co

La película de Co de 14 monocapas de espesor se sometió a un bombardeo con iones Ar^+ utilizando el cañón de ion descrito en II.1.4. Se utilizó una presión de Ar de $3 \cdot 10^{-7}$ mbar. Se utilizaron iones de 2keV. La corriente de iones medida fue de $7,9 \mu\text{A}$, pero hay que tener en cuenta que, dado el tamaño del haz de iones, esta corriente incluye a los iones que impactan sobre el portamuestras. Los espectros Auger fueron tomados en las siguientes condiciones: amplitud de modulación 4 eV_{p-p}, sensibilidad

250 μ V Energía del haz primario 2 keV, constante de tiempo 0,1 s En la figura III.8 se representan algunos espectros tomados durante el proceso de decapado, puede observarse que además de los picos característicos del Si y del Co aparece un pico a 215 eV correspondiente al Ar que se implanta en la superficie. A partir de las alturas pico a pico se calculó la señal Auger normalizada con la ecuación III.4. Los resultados se muestran en la figura III.9, la línea llena corresponde a un ajuste con un decaimiento exponencial.

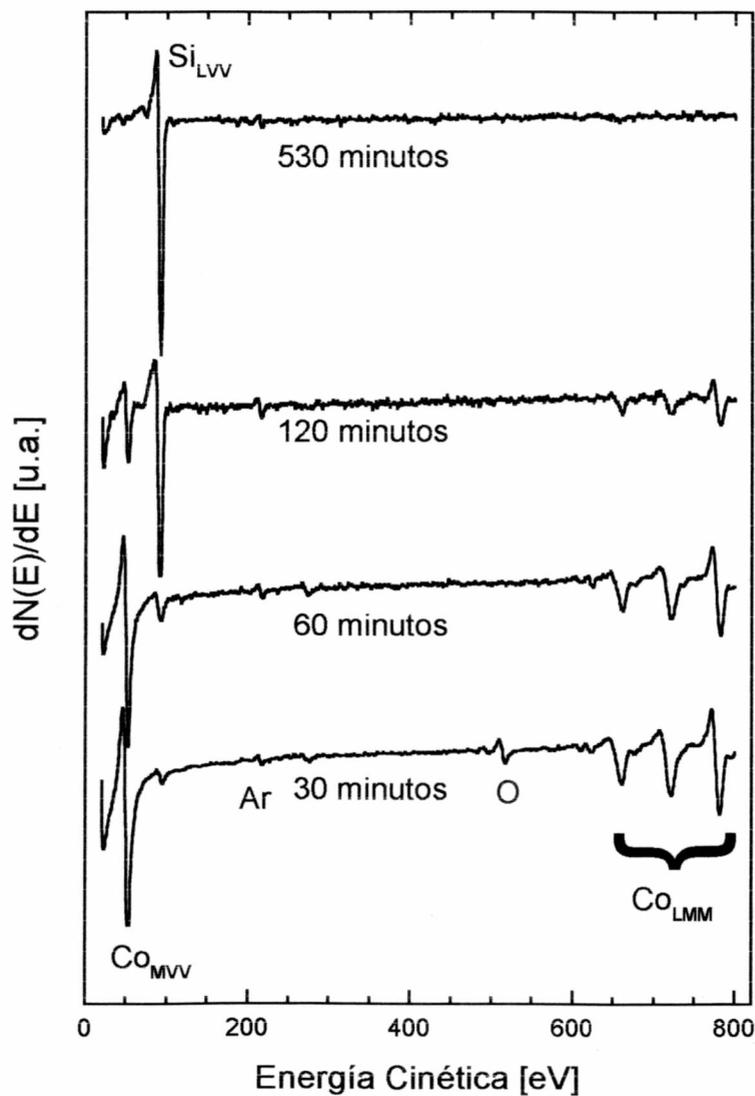


Figura III.8. Espectros Auger tomados a distintas etapas del proceso de decapado con Ar⁺.

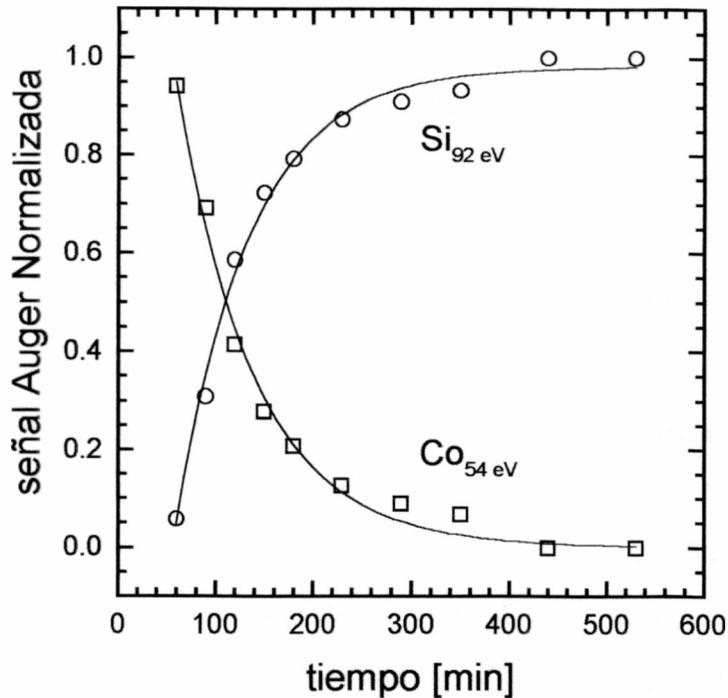


Figura III.9. Evolución de la señal Auger Normalizada del Si y el Co durante el bombardeo con Ar⁺.

La velocidad con que se erosiona una superficie se describe mediante una velocidad de decaído instantánea dz/dt que determina la profundidad media erosionada z en función del tiempo de bombardeo t según la siguiente ecuación:

$$\int_0^t \frac{dz}{dt} dt \tag{III.9}$$

La velocidad de decaído, en metros por segundo, está determinada por:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{M}{\rho N_A e} S j_p \tag{III.10}$$

donde M es el número másico, ρ la densidad (kg m^{-3}), N_A el número de Avogadro, e la carga del electrón, S el rendimiento (átomos/ion) y j_p la corriente de iones primarios (Am^{-2}).

Para una velocidad de decaído constante, el espesor decaído es directamente el producto de la velocidad por el tiempo.

Para el caso del Co bombardeado con Ar^+ de 2keV el rendimiento es de 2 átomos/ion [46]. sabiendo que el espesor de la película de Co era de 14 ML, y midiendo el tiempo necesario para eliminarla, se calculó que la densidad de corriente sobre la muestra fue de $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ A m}^{-2}$.

III.6.Crecimiento de películas de Co sobre Si en presencia de oxígeno

Se realizó un depósito de Co sobre Si en etapas de manera similar a lo descrito en III.5 pero en este nuevo experimento durante la evaporación de cobalto se mantuvo una presión parcial de O_2 (Messer Griesheim 4.8) de $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. El sustrato de Si utilizado se limpió mediante bombardeo con Ar^+ . Después de cada evaporación se tomó un espectro Auger en las siguientes condiciones: amplitud de modulación 4 eV_{p-p}, Energía del haz primario 2 keV, sensibilidad 250 μV , constante de tiempo 0,1 s. En la figura III.10 se muestran algunos de estos espectros. En estos espectros se observa que aún para un depósito de Co de 10 monocapas nominales la señal Auger del sustrato es claramente visible. Además se evidencia un claro aumento en la señal Auger correspondiente a la transición KLL del oxígeno. La cantidad de oxígeno presente en el silicio antes del primer depósito se calculó en 2 átomos % utilizando la ecuación III.4. Al progresar las evaporaciones se observa un incremento notable de la cantidad de oxígeno presente.

En la figura III.11 se muestra la variación de la señal Auger normalizada para el $\text{Si}_{\text{L}_{VV}}$, el $\text{Co}_{\text{M}_{VV}}$, y el $\text{O}_{\text{K}_{LL}}$ en función del espesor del depósito. En contraste con lo observado para la formación de la película de cobalto en ausencia de oxígeno (figura III.7), las señales Auger normalizadas no siguen el comportamiento exponencial que se esperaría para el caso de una película homogénea. En este gráfico se pueden diferenciar tres regiones. En la primera, hasta aproximadamente 4 monocapas de Co, la señal MVV del Co se incrementa más lentamente que lo esperado de la atenuación de la señal del Si, mientras que la señal KLL del oxígeno aumenta rápidamente. En una segunda región, entre 4 y 8 monocapas, las tres señales alcanzan una meseta y la relación Co:Si es aproximadamente 1 a 1. En la tercera región se establece otra meseta

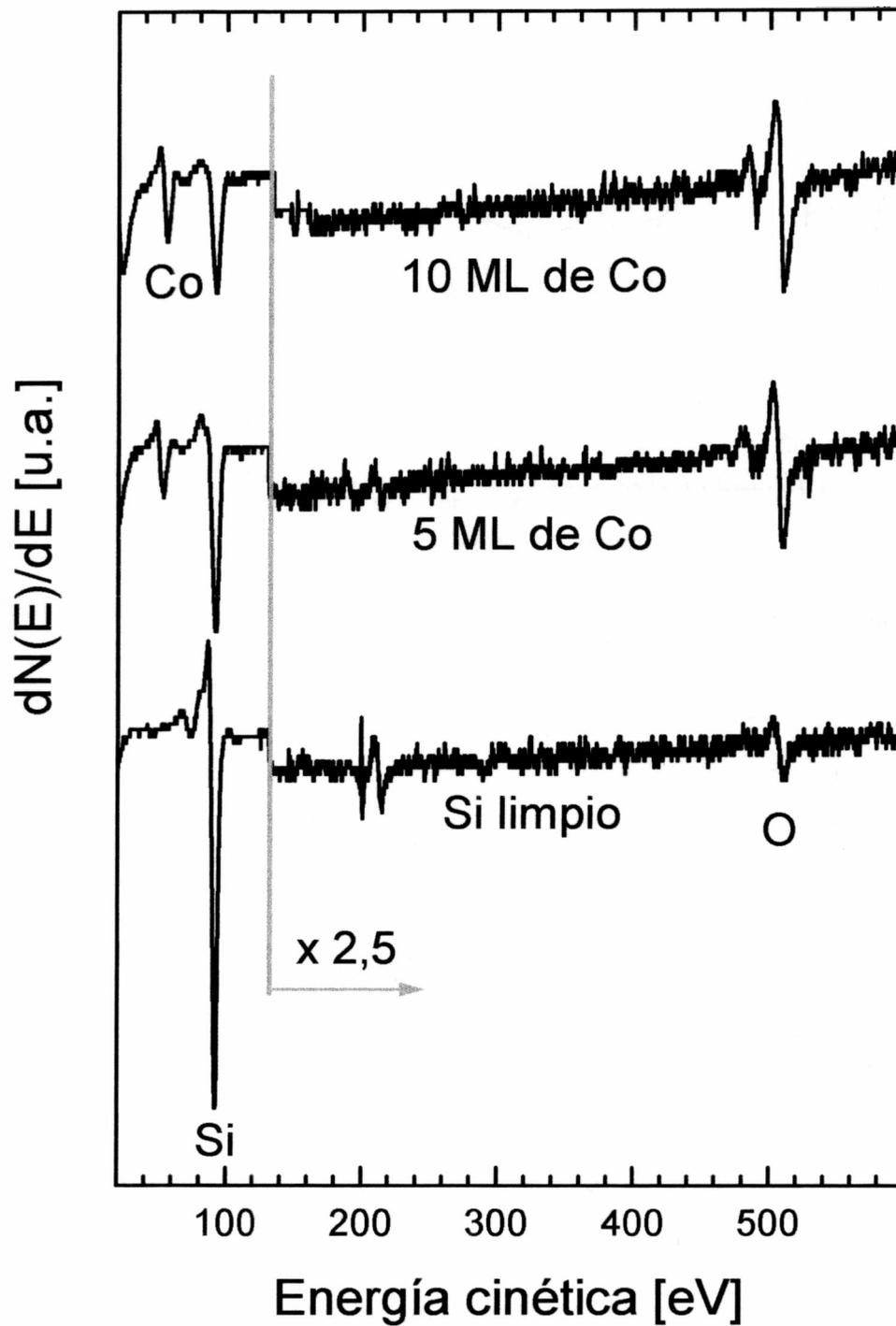


Figura III.10. Espectros Auger tomados durante la formación de una película de Co sobre Si(100) en presencia de $5 \cdot 10^{-10}$ mbar de O_2 en el gas residual.

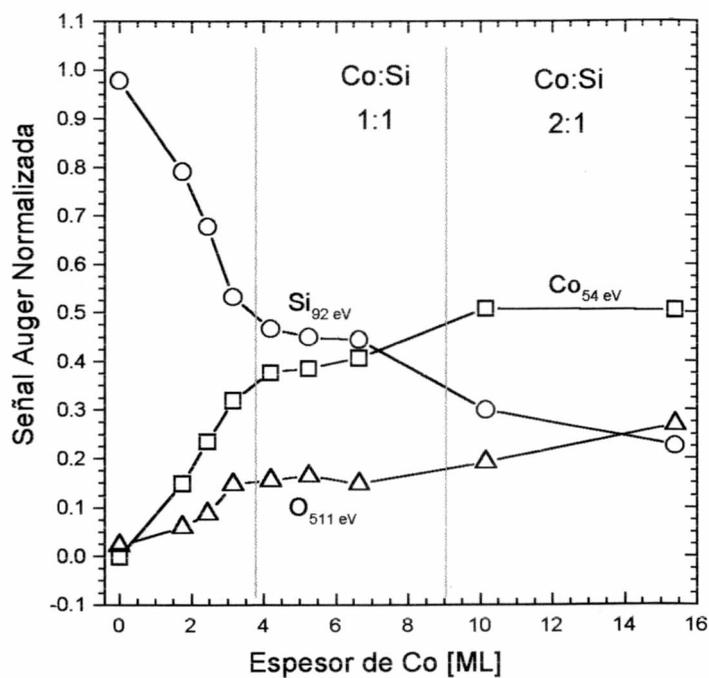


Figura III.11. Dependencia de las señales Auger normalizadas con el espesor de cobalto durante el depósito en presencia de $5 \cdot 10^{-10}$ mbar de O_2 .

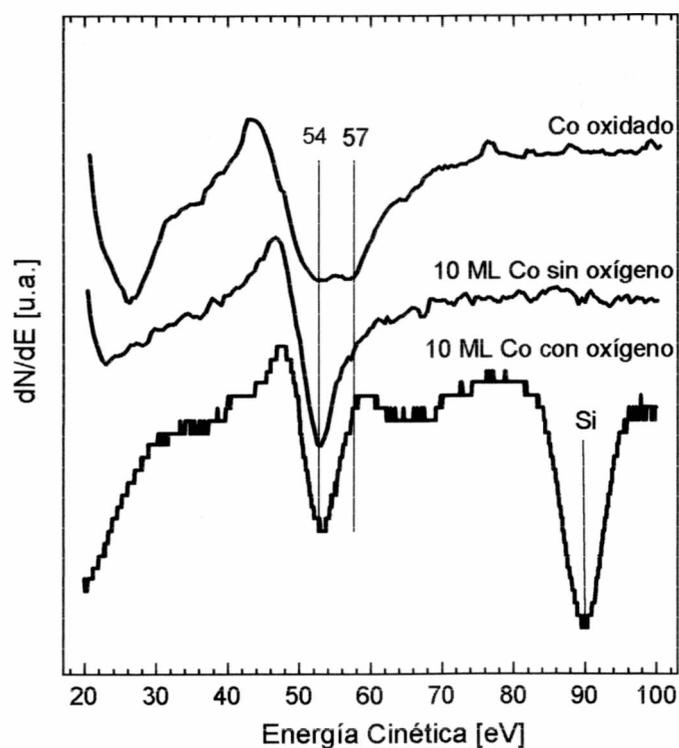


Figura III.12. Comparación de la forma de las transiciones MVV del cobalto y LVV del silicio en películas formadas en presencia y en ausencia de oxígeno. Se agrega el espectro de Co oxidado para mostrar el efecto que produciría la oxidación del cobalto.

por encima de las 10 monocapas, con una relación Co:Si de 2 a 1. Estos resultados implican una interdifusión Co-Si probablemente con formación de siliciuros de cobalto (CoSi y Co₂Si). El aumento en la señal de oxígeno se debe a un gran aumento en el coeficiente de adhesión del oxígeno en presencia de Co. Este coeficiente es $\cong 10^{-4}$ para el Si mientras que sobre CoSi es $\cong 1$ [171].

La adsorción de oxígeno durante el crecimiento de la película no produce oxidación ni del Si ni del Co. En la figura III.12 se muestra la región de baja energía de los espectros Auger correspondientes a películas de 10 monocapas de cobalto formadas con y sin oxígeno en el gas residual. En la misma figura se representó el espectro de Co oxidado con fines comparativos. El óxido de cobalto, además del pico característico del Co a 54 eV presenta un segundo pico a 57 eV, esta característica no se observa en ninguna de las películas estudiadas. Si se compara el pico correspondiente al Si con los espectros tomados durante el proceso de preparación del sustrato (figura III.3), la forma corresponde claramente a la del Si puro y no a la del silicio oxidado.

Para el caso de la formación del siliciuro de hierro, se han reportado cambios en las intensidades relativas de las transiciones $L_3M_{2,3}M_{4,5}$ y $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ [186-188], esto se explica por una transferencia de electrones desde el silicio hacia el hierro, aumentando la densidad electrónica en las capas externas y produciendo, por lo tanto, un aumento en la intensidad del pico $L_3 M_{4,5} M_{4,5}$ del hierro.

Si se observa esa región del espectro en las películas de Co estudiadas en el presente trabajo (Figura III.13) puede notarse que para el caso en que se observó interdifusión (crecimiento en presencia de oxígeno) la relación de señales de las transiciones $L_3 M_{4,5} M_{4,5} / L_3M_{2,3}M_{4,5}$ es mayor que para el caso no difusivo. Además se observa un pico adicional 21 eV por debajo del pico $L_3 M_{4,5} M_{4,5}$. En la bibliografía se reporta un valor de 19 eV para el plasmón de volumen en el CoSi₂ [127]. Esta característica es típica de los siliciuros de metales de transición [188] y corresponde a una pérdida de energía por plasmones. Todos estos hechos son indicios de la formación de un siliciuro de Co.

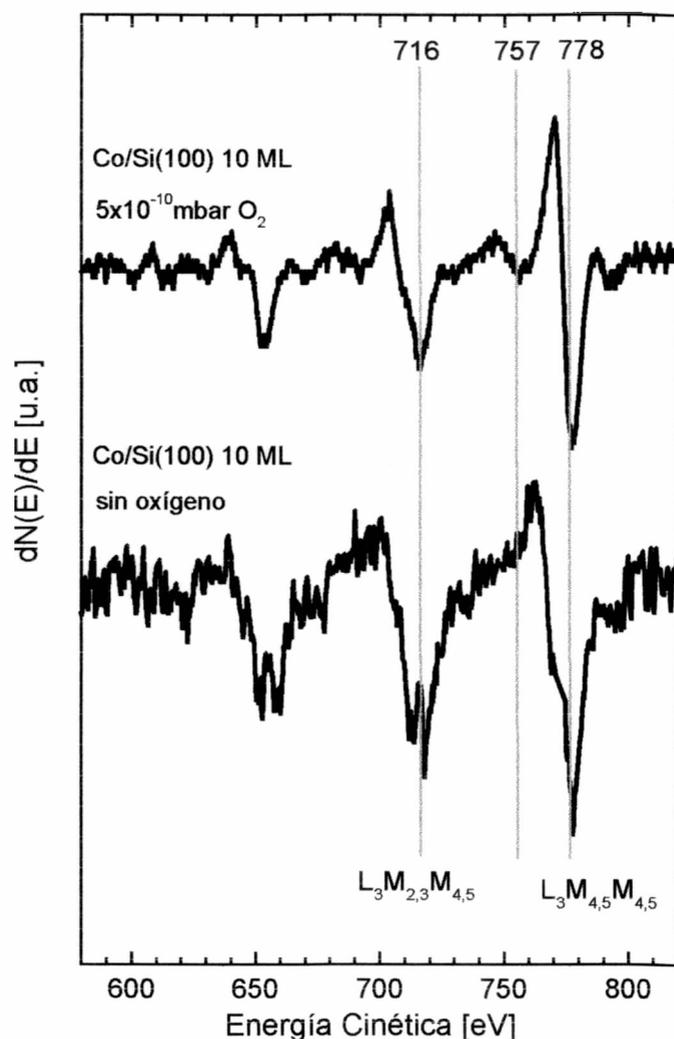


Figura III.13. Transiciones LMM del Co en películas formadas con y sin oxígeno en el gas residual.

III.7. Conclusiones del capítulo

Durante la deposición de Co sobre Si(100) a temperatura ambiente y en ausencia de contaminantes sobre la superficie no se detectó la formación de siliciuros. A partir de la variación de la señal Auger normalizada en función del espesor de Co se pudo inferir la existencia de una interfase Co/Si que involucraba una zona de aproximadamente 4 monocapas de espesor con la siguiente composición: Si 10%, Co 90 %. El decapado de la película por bombardeo con Ar⁺ confirmó la existencia de este tipo de interfase.

El depósito de una película de Co a temperatura ambiente en presencia de $5 \cdot 10^{-10}$ mbar de oxígeno en el gas residual en contacto con la superficie llevó a la formación de siliciuros con estequiometrías CoSi y Co₂Si. Aún después de depositar una cantidad de cobalto equivalente a 15 monocapas, la señal LVV del silicio permaneció claramente detectable, correspondiendo a una concentración de Si de 25 átomos % en el volumen muestreado. El rápido incremento en la cantidad de oxígeno en la superficie durante la formación de la película puede atribuirse a la suma de dos factores: a) al incremento en el coeficiente de adhesión que como se mencionó anteriormente, es de 10^{-4} para el silicio y aproximadamente 1 para el CoSi. y b) El oxígeno que es adsorbido sobre el cobalto queda "sepultado" en el siguiente período de evaporación y de esta manera se genera una superficie de Co limpia que puede continuar adsorbiendo oxígeno. Este oxígeno presente en la superficie no provoca la oxidación ni del Co ni del Si.

La formación de un siliciuro queda evidenciada por el cambio en la forma de las transiciones Auger del Co que involucran electrones de valencia en la zona de alta energía del espectro. En esta región del espectro se produce un cambio en las intensidades relativas de las transiciones Auger y aparece un nuevo pico para el caso del siliciuro metálico que corresponde a una pérdida de energía de los electrones de la transición $L_3M_{4,5} M_{4,5}$.

IV. FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE Co SOBRE SiO₂

IV.1. Generalidades

En forma similar a lo realizado sobre Si, se estudió el crecimiento de películas de Co sobre SiO₂. El carácter aislante del óxido de silicio hace difícil su análisis mediante espectroscopías electrónicas. Como se mencionó en I.5.1 una forma de evitar los efectos de carga es mediante el uso de un cañón de electrones adicional para neutralizar la carga superficial. Otra posibilidad es el uso de películas de óxido muy delgadas. Esta última opción es la que se escogió para el presente trabajo.

Sobre un monocristal de Si(100) se formó una película de óxido de silicio de aproximadamente 3 nm de espesor por bombardeo de la superficie con O₂⁺ de 2 keV. Sobre esta capa de óxido se realizaron evaporaciones de Co (Goodfellow metals 99.998%) desde un filamento calentado por efecto Joule. La formación de la película de Co se siguió mediante espectroscopía de electrones Auger.

Se estudió también el crecimiento de películas de Co por ablación láser (PLD, Pulsed Laser Deposition), utilizando un láser de KrF (248 nm), en este caso el sustrato de SiO₂ se formó sobre Si(100) también por PLD, utilizado como blanco SiO₂ (Cerac Inc. 99.97%). En este caso además de AES se utilizó XPS para monitorear el crecimiento tanto del óxido de silicio como de la película de Co. Estos experimentos fueron realizados en Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México, Laboratorio Ensenada.

IV.2. Preparación del sustrato de SiO₂ por bombardeo con O₂⁺.

El bombardeo de la superficie del Si con iones oxígeno produce dos efectos: uno es el decapado por efecto balístico ya explicado en la sección I.3.5 y otro es la formación de óxido de silicio por combinación del Si con átomos de oxígeno que quedan implantados en la región superficial.

La implantación del oxígeno se realizó operando el cañón de iones con una energía de aceleración de 2 keV y una densidad de corriente sobre la muestra de $0,5 \mu\text{A cm}^{-2}$. Se empleó una presión de O_2 (Messer Griesheim 4.8) de 3×10^{-7} mbar.

El monitoreo de la formación del óxido se realizó mediante espectroscopía de electrones Auger. Es importante tener en cuenta que la incidencia del haz de electrones primario sobre el SiO_2 [109-112] produce su disociación. Para tener una idea cabal de la composición de la superficie es necesario controlar la dosis de electrones empleada para minimizar la perturbación introducida por el método de medida.

IV.2.1. El espectro Auger del SiO_2

En la sección III.2 se describieron las principales características del espectro Auger del Si. Como puede verse en la figura IV.1 al formarse el óxido ocurren importantes cambios en la región de las transiciones LVV. En este caso, aparecen picos a 36, 48, 62, 65 y 78 eV. El pico de 78 eV es el de mayor intensidad y es el que se usa generalmente para caracterizar al SiO_2 . El pico de 92 eV característico del Si elemental cambia de forma y se corre en energía hasta 78 eV. Este corrimiento obedece al cambio de la densidad de estados en la banda de valencia. En el caso de formación de subóxidos de silicio (SiO_x , $x < 2$) aparece un pico adicional en 84 eV [104], que apenas se insinúa en la figura IV.1.

En la figura IV.1, pueden observarse también las transiciones correspondientes al oxígeno, estas son: KL_1L_1 a 472 eV, $\text{KL}_1\text{L}_{2,3}$ a 490 eV, y $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ a 511 eV.

Se conoce, a partir de medidas de XPS [189] y UPS [190], que las características principales de la banda de valencia del SiO_2 son las siguientes: una línea muy intensa del O 2s a 22 eV y un máximo ancho que denominaremos V_1 centrado en 11,5 eV debido a una combinación del O 2p, Si 3s y Si 3p. Además la energía de enlace del Si 2p es 104 eV (tabla III.1).

Para explicar el corrimiento del pico de 91 a 78 eV se propone una transición del tipo $\text{L}_{2,3}(\text{Si}) V_1(\text{SiO}_2) V_1(\text{SiO}_2)$, la energía calculada para esta transición es:

$$E = E_{\text{L}_{2,3}(\text{Si})} - 2 E_{V_1(\text{SiO}_2)} = 77 \text{ eV}$$

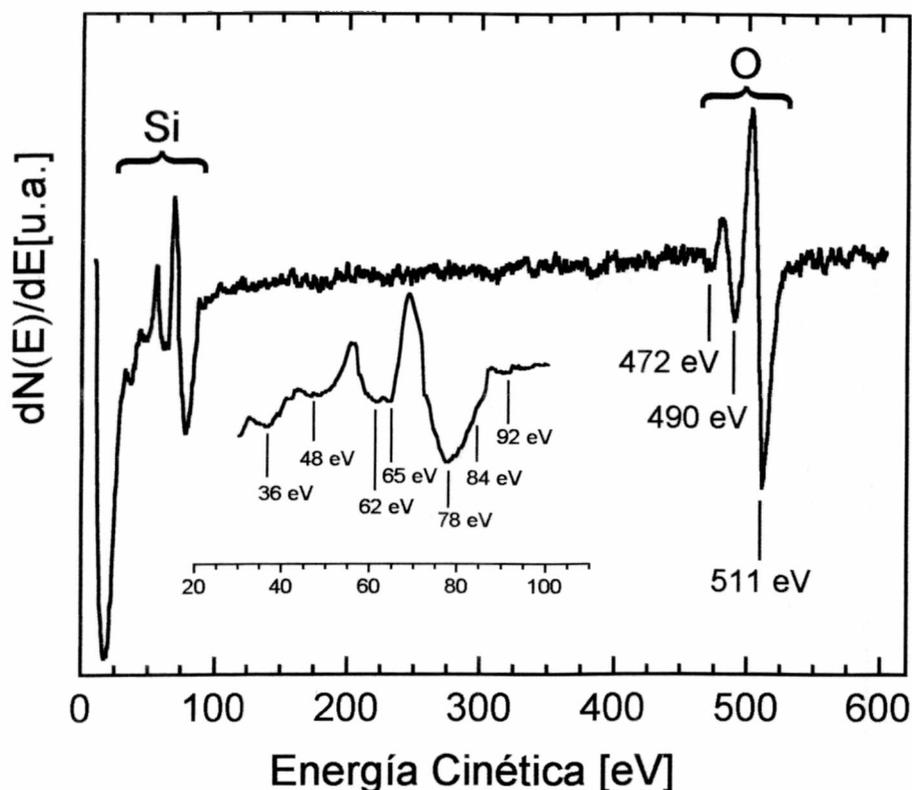


Figura IV.1. Espectro Auger del SiO₂, la región ampliada, entre 20 y 100 eV, corresponde a las transiciones LVV del silicio.

IV.2.2. Evolución del espectro Auger del Si durante el bombardeo con O₂⁺.

En la figura IV.2 se muestran espectros Auger tomados en distintas etapas de la formación de la película de óxido de silicio. Los espectros fueron tomados en las siguientes condiciones: amplitud de modulación 2 eV_{p-p}, sensibilidad 250 μV, energía del haz primario 2 keV, constante de tiempo 0,1 s, velocidad de barrido 5 eV s⁻¹.

El espectro inicial corresponde al Si limpio. Después de 15 minutos de bombardeo comienza a aparecer la estructura característica del silicio oxidado, aunque el espectro no se corresponde exactamente con el del SiO₂ ya que aparece bastante intenso el pico a 84 eV atribuido a subóxidos. Con un bombardeo de 50 minutos el espectro ya se asemeja al del SiO₂ pero el espesor no es suficiente como para evitar que se observe el pico de Si "libre" a 92 eV.

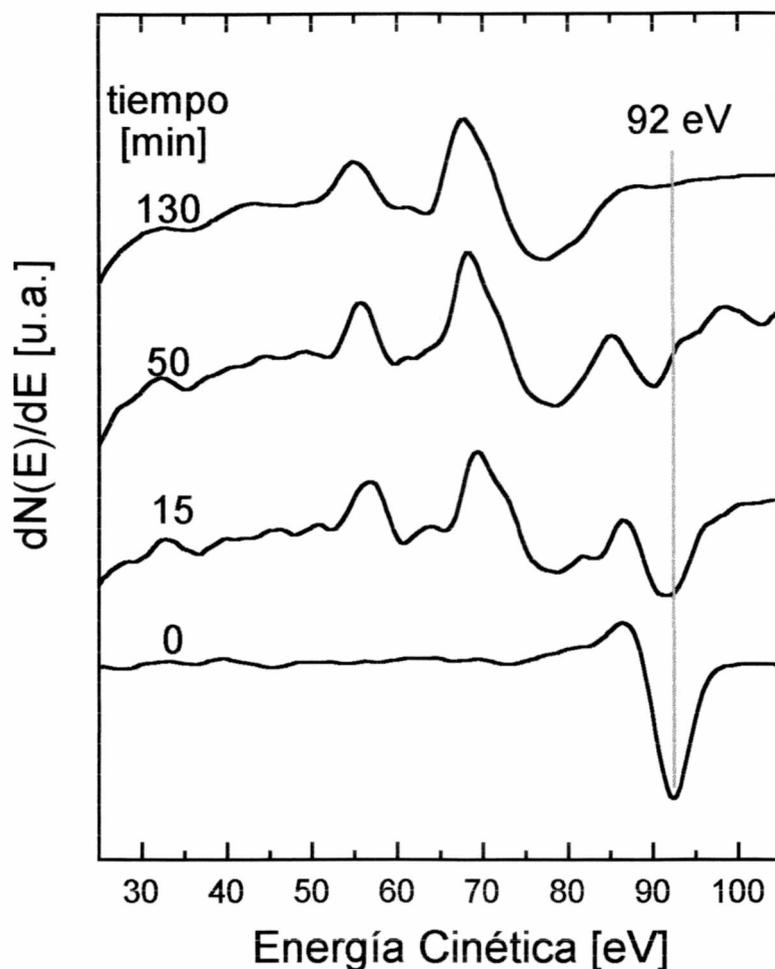


Figura IV.2. Evolución del espectro Auger del Si durante el bombardeo de la superficie con O_2^+ (2 keV, $0,5 \mu A cm^{-2}$).

Debido a lo complejo del mecanismo de formación de la película de óxido de silicio no fue posible determinar su espesor mediante la microbalanza. Para obtener una estimación del espesor de la película formada se sometió al sistema SiO_2/Si a un decapado por bombardeo con iones Ar. Se utilizaron iones de 2 keV y una densidad de corriente de $3,5 \times 10^{-3} A m^{-2}$. En estas condiciones se necesitaron 150 minutos de bombardeo para eliminar completamente la película de SiO_2 . Teniendo en cuenta que el rendimiento de decapado para SiO_2 es de 0,4 moléculas/ion [46] y utilizando la ecuación III.10, se estimó un espesor de 3 nm.

Es necesario remarcar que esta técnica para medir espesores es destructiva, por lo tanto, no se determinó el espesor de las películas utilizadas, si no que se estimó el

espesor de las películas que se obtienen en ciertas condiciones experimentales. Es indispensable repetir exactamente el procedimiento experimental de formación del óxido para que esta estimación sea válida.

IV.2.3. Efecto del haz de electrones sobre la película de SiO₂

La exposición de una superficie de SiO₂ a un haz de electrones lleva a un cambio en la composición superficial, producido por la reducción del óxido y la aparición de Si elemental. Esto queda evidenciado en la figura IV.3 donde se muestran espectros Auger tomados luego de distintas dosis de electrones. Estos espectros fueron tomados en las siguientes condiciones: amplitud de modulación 4 eV_{p-p}, sensibilidad 250 μV, energía del haz primario 2 keV, densidad de corriente del haz primario 2,5 x 10⁻² A cm⁻², constante de tiempo 0,1 s, velocidad de barrido 5 eV s⁻¹. El procedimiento consistió en dejar el haz de electrones permanentemente incidiendo sobre la muestra y registrar espectros a distintos tiempos. Se observa claramente que al aumentar el tiempo de exposición al haz de electrones aumenta notoriamente la señal del Si "libre", también se puede apreciar la aparición de un hombro a 84 eV consecuencia de la formación de un subóxido. En la figura IV.4 se representa la variación de la señal del Si normalizada en función de la dosis de electrones. Se escogió utilizar la altura pico a base en lugar de la altura pico a pico para la transición de 92 eV ya que, debido a la superposición con la transición a 78 eV, provocaría errores importantes en la medida. La forma en que fueron medidas las alturas se aclara en la misma figura. La relación de alturas tiende a un valor de 0,7 con una dosis de 60 C cm⁻², donde se llega a un estado estacionario entre disociación y reconversión del óxido. La densidad de corriente empleada en este experimento es la que se utiliza típicamente para la obtención de espectros Auger. Consecuentemente, para evitar introducir modificaciones importantes en la superficie durante el análisis, es conveniente que la obtención de un espectro no demore más de 1 minuto, lo que equivale a una dosis de 1,5 C cm⁻² o 1 x 10¹⁹ electrones cm⁻².

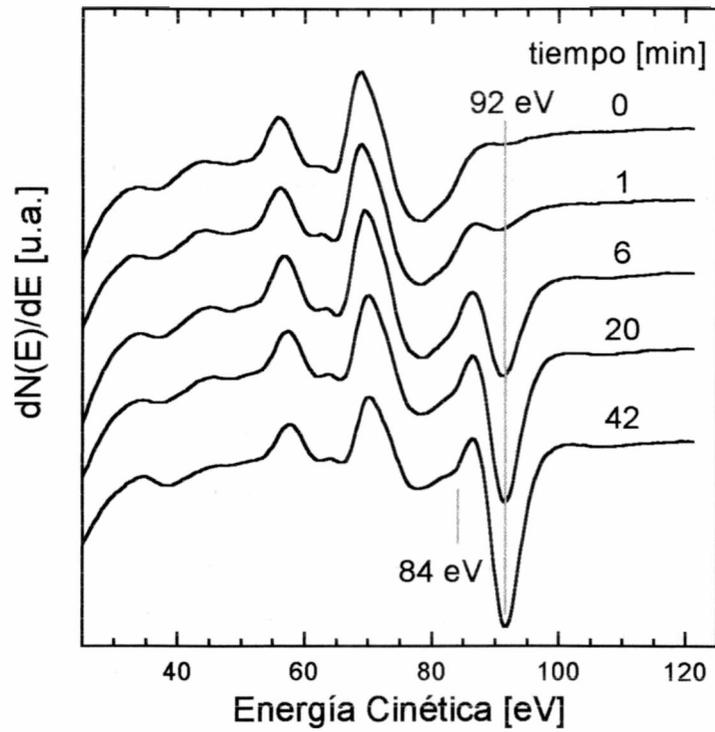


Figura IV.3. Efecto del haz de electrones de 2 keV y 25 mA cm^{-2} sobre la película de óxido de silicio formada por bombardeo con O_2^+ .

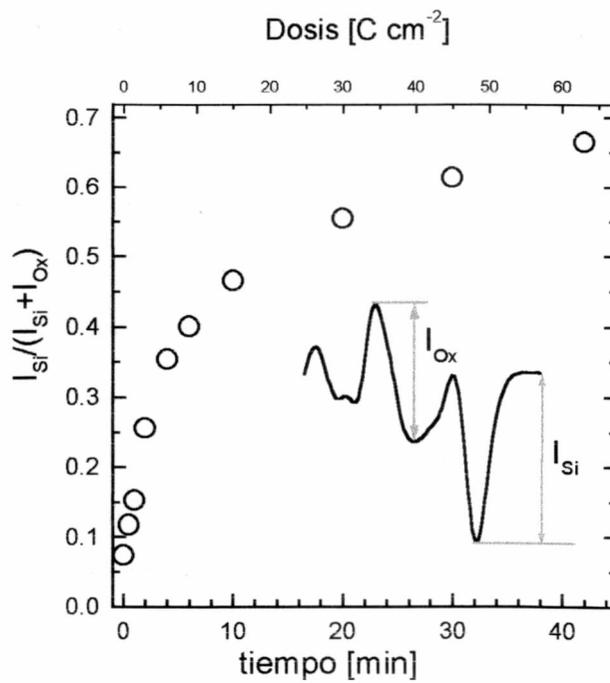


Figura IV.4. Variación de la señal Auger normalizada del Si con la dosis de electrones para un haz primario de 2 keV y 25 mA cm^{-2} .

IV.3. Óxido de silicio depositado por ablación láser (PLD)

El depósito se realizó en una cámara de UAV con una presión base de 5×10^{-10} mbar utilizando un láser KrF (248 nm) de la firma Lambda Physik, operado en forma pulsada con una frecuencia de repetición de 20 Hz. La energía del pulso fue de 400 mJ. Este láser se enfocó sobre un blanco de SiO₂ (Cerac Inc. 99.97%), a una distancia de 50 mm del blanco se colocó el sustrato de Si(100). Después de la aplicación de 3500 pulsos se obtuvo una película de aproximadamente 30 nm de espesor. Este espesor fue determinado in situ mediante elipsometría. Una vez formada la película la muestra se transfirió a una cámara de análisis en condiciones de UAV (sin ser expuesta a la atmósfera) donde fue caracterizada mediante AES.

En la figura IV.5 se muestra el espectro Auger de la película obtenida y se lo compara con el SiO₂ obtenido por bombardeo iónico.

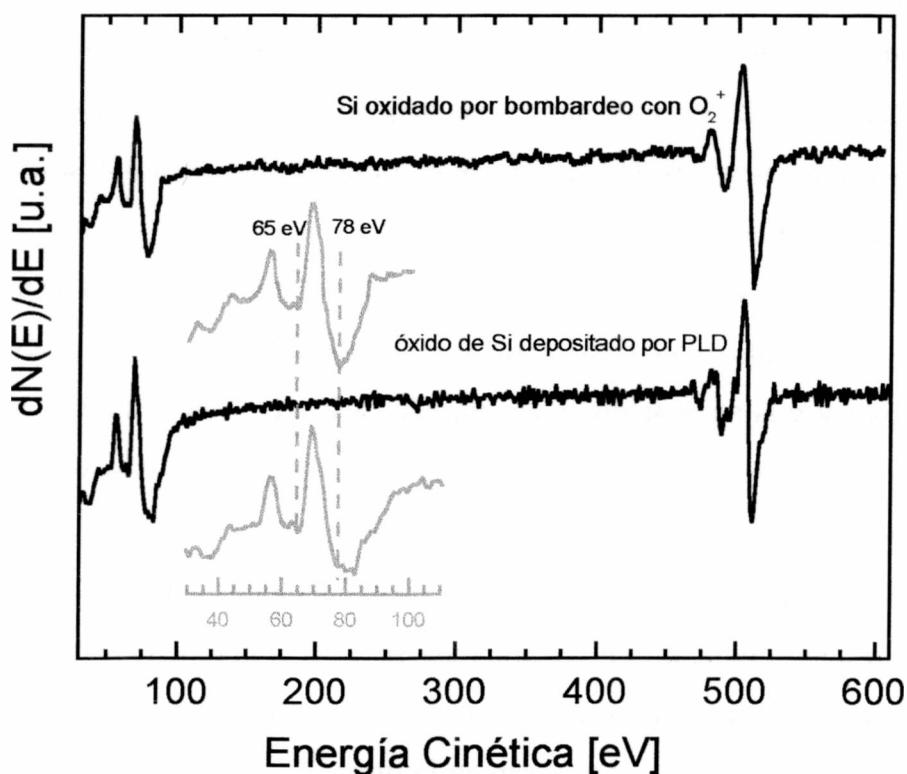


Figura IV.5. Comparación de los óxidos de Si obtenidos por bombardeo iónico y por ablación láser. En gris se muestra una ampliación de la región de las transiciones LVV del Si.

De la forma de pico de las transiciones LVV del Si se puede inferir que en este caso además de formarse SiO₂ (pico a 78 eV) se forma una cantidad apreciable de subóxidos que presentan un pico característico a 84 eV. La intensidad del pico de 84 eV relativa al de 78 eV es mucho mayor que la que cabría esperar de la disociación inducida por el haz de electrones (el espectro completo se tomó en 2 minutos). También puede observarse que se insinúa en forma de hombro la transición del Si "libre" a 92 eV. El haz de electrones primario de 2 keV no introdujo modificaciones notables al espectro aún después de 50 minutos de incidencia.

Recientemente se ha sugerido que la deficiencia de oxígeno observada podría evitarse realizando la ablación del blanco en atmósfera de oxígeno [191].

IV.4. Crecimiento de Co sobre óxido de silicio por ablación láser

Con el mismo instrumental utilizado para la formación de la película de óxido de silicio por PLD (sección IV.3) se realizó un depósito de Co sobre el sistema SiO₂/Si(100). Se utilizó un blanco de Co Goodfellows metals 99.998%. El láser se pulsó a una frecuencia de 20 Hz utilizando una energía de 400 mJ. El depósito se llevó a cabo en varias etapas, después de cada etapa se transfería la muestra a la cámara de análisis para su caracterización mediante AES y XPS.

En la figura IV.6 se muestra la evolución de la región de baja energía del espectro Auger con la cantidad de Co depositada. Se produce un aumento gradual de la señal de Co de 54 eV y la atenuación de la señal del sustrato. Cabe remarcar que no se observan indicios de oxidación en el Co, ya que de producirse oxidación, debería aparecer un segundo pico a 57 eV (ver figura III.12).

La variación de las alturas pico a pico de las transiciones del Co a 54 eV y 778 eV se pueden ajustar suponiendo un crecimiento del tipo Stranski-Krastanov, es decir, formación de una primera monocapa seguida por el crecimiento de cristalitas tridimensionales. Los resultados se muestran en la figura IV.7.

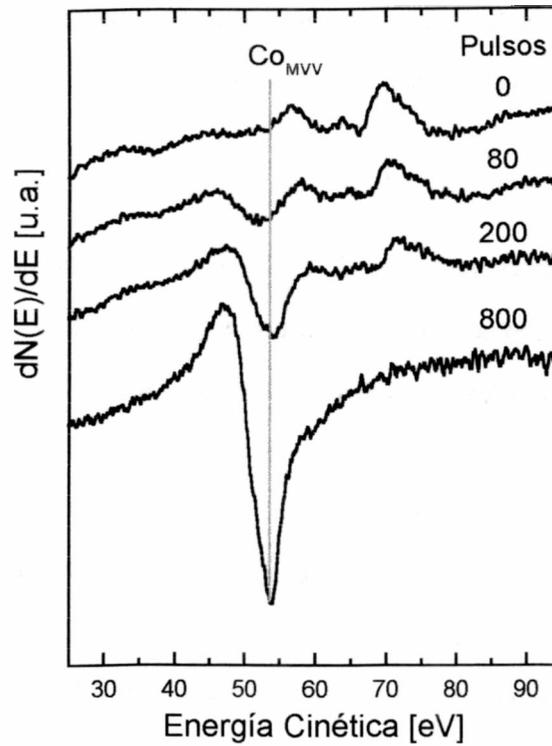


Figura IV.6. Evolución de la región de baja energía del espectro Auger durante el crecimiento de una película de Co sobre óxido de silicio por ablación láser.

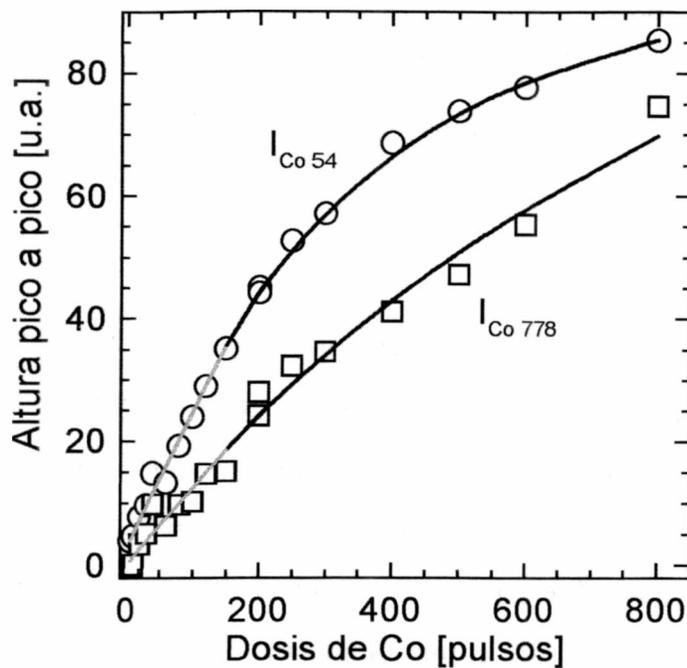


Figura IV.7. Variación de las alturas pico a pico de las transiciones Auger del Co, las líneas representan un ajuste suponiendo un mecanismo de crecimiento Stranski-Krastanov (SK). Detalles en el texto.

Durante la formación de la primera monocapa, la variación de la altura pico a pico de una determinada transición puede describirse mediante la siguiente ecuación:

$$I = \frac{I^\infty}{d} \cdot (1 - e^{-\frac{d}{D}}) \cdot v \cdot t \quad (\text{IV.1})$$

donde I es la altura pico a pico, I^∞ es la altura correspondiente a una capa infinitamente gruesa, d es el espesor de una monocapa, D es el camino libre medio de los electrones en el material correspondiente (ver ecuación III.7), v es la velocidad de deposición y t es el tiempo. Para el caso de la ablación láser el número de pulsos aplicados es directamente proporcional al tiempo.

El espesor de la monocapa (o espaciado interatómico), naturalmente dependerá de la estructura con que crezca la película, pero una buena aproximación es el espesor promedio de una monocapa, dado por la siguiente ecuación [34]:

$$d = \left(\frac{M}{\rho \cdot n \cdot N_A} \cdot 10^{24} \right)^{1/3} \quad [\text{nm}] \quad (\text{IV.2})$$

donde M es el peso molecular [g mol^{-1}], ρ es la densidad [kg m^{-3}], n es el número de átomos en la molécula y N_A es el número de Avogadro.

La intensidad de la señal Auger durante el crecimiento de las cristalitas tridimensionales sigue un comportamiento exponencial descrito por la siguiente ecuación:

$$I = I^\infty \cdot (1 - e^{-\frac{v \cdot t}{D}}) \quad (\text{IV.3})$$

En la figura IV.7 se muestra en líneas grises al comienzo de la deposición (150 pulsos) el ajuste mediante la ecuación IV.1 y en líneas negras el ajuste con la ecuación IV.3. De estos ajustes se calculó una velocidad de deposición de 32 pm s^{-1} .

Durante el proceso de deposición también se midieron espectros XPS en la región del Co 2p. Los espectros fueron tomados con una resolución de 1 eV, utilizando la radiación $K\alpha$ de Al (1486,6 eV) como fuente de excitación. Algunos de estos espectros se muestran en la figura IV.8. En la misma figura se agregan, en gris, los espectros correspondientes a Co puro y óxido de Co (CoO).

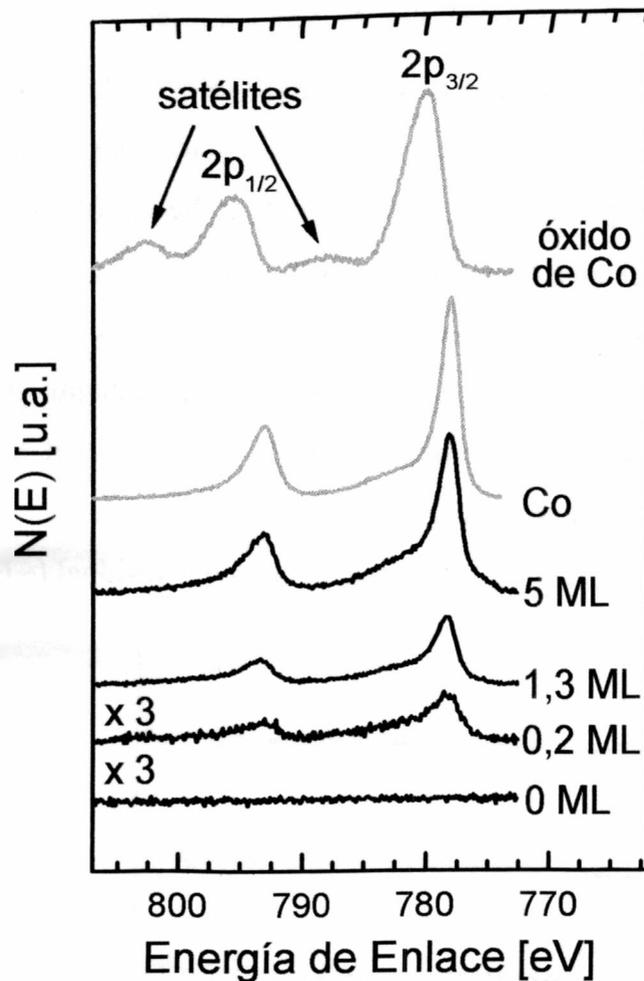


Figura IV.8. Espectros XPS obtenidos durante la formación de una película de Co sobre óxido de silicio a temperatura ambiente. Los espesores en monocapas fueron calculados a partir del ajuste de la figura IV.7. Los espectros en gris se agregaron a efectos de comparar forma y ubicación de picos.

La calibración de la escala de energía se realizó utilizando la pequeña cantidad de carbono que contenía el sistema, se corrigió la escala de energía para que el pico de C 2p apareciera a 284,6 eV.

Como puede verse, la forma y posición de los picos durante la formación de la película es muy similar a la del cobalto puro. No se observa oxidación ni aún para cantidades de cobalto muy pequeñas. El CoO presenta líneas satélites a 6 eV [152] por encima de los picos principales. Éstos satélites se generan cuando simultáneamente con el proceso de fotoemisión, otros electrones son excitados a estados vacantes por encima del nivel de Fermi.

IV.5. Crecimiento de Co sobre óxido de silicio por evaporación

Sobre la capa de SiO₂ preparada como se describió en la sección IV.2 se depositó Co por evaporación desde un filamento calentado por efecto Joule en condiciones similares a las explicadas en la sección III.1. Se siguió el progreso del depósito mediante AES. Las películas fueron formadas con el sustrato a 300 K. En la figura IV.9 se muestran algunos espectros Auger obtenidos durante el proceso de formación de la película. Puede apreciarse en esos espectros el aumento gradual de las señales del cobalto y la consecuente disminución de la intensidad del SiO₂ hasta su total desaparición con 40 minutos de evaporación. El oxígeno que se observa en este último espectro se debe a la adsorción de O₂ presente en el gas residual ($\sim 10^{-10}$ mbar).

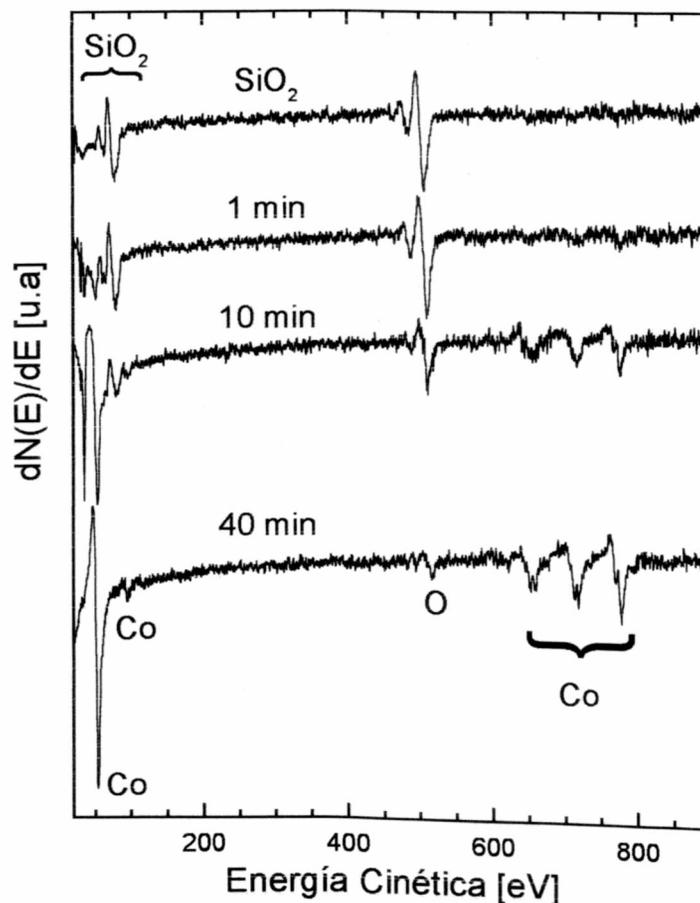


Figura IV.9. Espectros Auger tomados a distintos tiempos durante la formación de una película de Co sobre SiO₂ por evaporación. Los espectros fueron tomados en las siguientes condiciones: Energía del haz primario 2 keV, amplitud de modulación 4 eV pico a pico, sensibilidad 100 μ V.

En los picos Auger correspondientes a transiciones que involucran electrones de valencia (MVV del Co y LVV del Si) no se observan modificaciones que impliquen cambios químicos como sería de esperar en el caso de oxidación del Co. Esto se puede ver en la figura IV.10 donde esta región del espectro fue tomada con mayor resolución (amplitud de modulación 2 eV pico a pico). En el espectro de 4 minutos de evaporación es difícil apreciar la forma del pico de Co de 54 eV ya que se superpone parcialmente con transiciones pertenecientes al SiO₂, pero puede ser reproducido mediante una combinación lineal de los espectros correspondientes al SiO₂ y al Co (línea gris en la figura IV.10) con una contribución de 44% de SiO₂ y 56% de Co. Esto descarta la posible oxidación del Co.

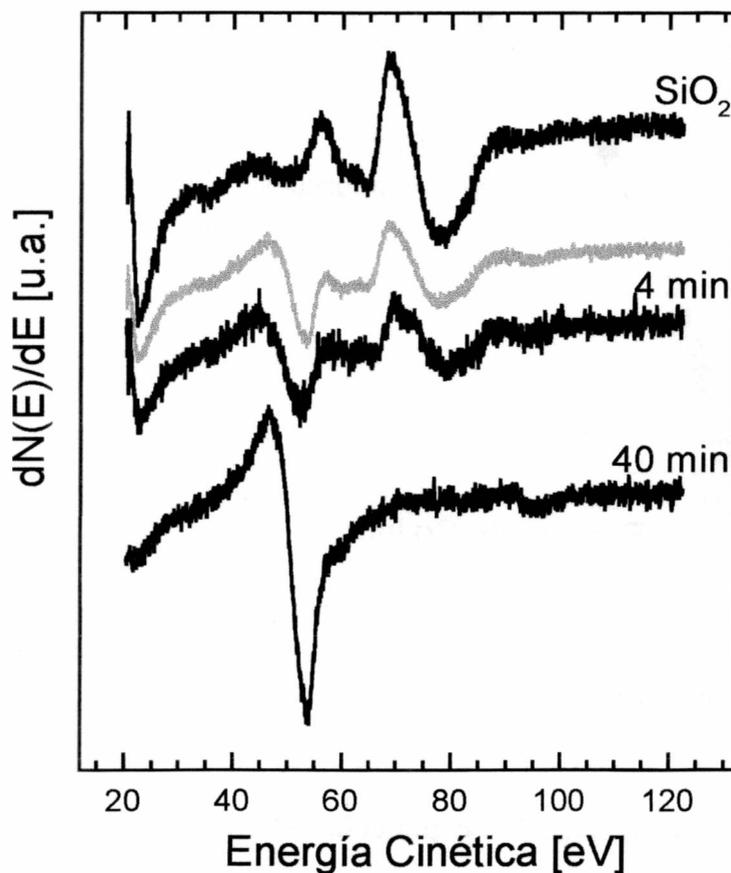


Figura IV.10. Transiciones LVV del SiO₂ y MVV del Co en distintas etapas de la formación de una película de Co. En gris se representa una combinación lineal del espectro de SiO₂ y del espectro correspondiente a 40 minutos de evaporación.

La variación de las señales Auger del Co de 54 eV y 778 eV pueden ajustarse utilizando las ecuaciones IV.1 y IV.3, el ajuste es muy bueno y se obtiene una velocidad de deposición de $0,83 \text{ pm s}^{-1}$. Esta velocidad es mucho menor que la utilizada en la deposición por ablación láser (32 pm s^{-1}), sin embargo las señales Auger presentan el mismo comportamiento, indicando que el crecimiento ocurre mediante el mismo mecanismo. La comparación de los dos métodos de deposición se muestran en la figura IV.11. En ese gráfico se hizo una corrección de escala en ordenadas para poder comparar los resultados ya que los espectros fueron tomados con distintos analizadores de energía y en distintas condiciones experimentales.

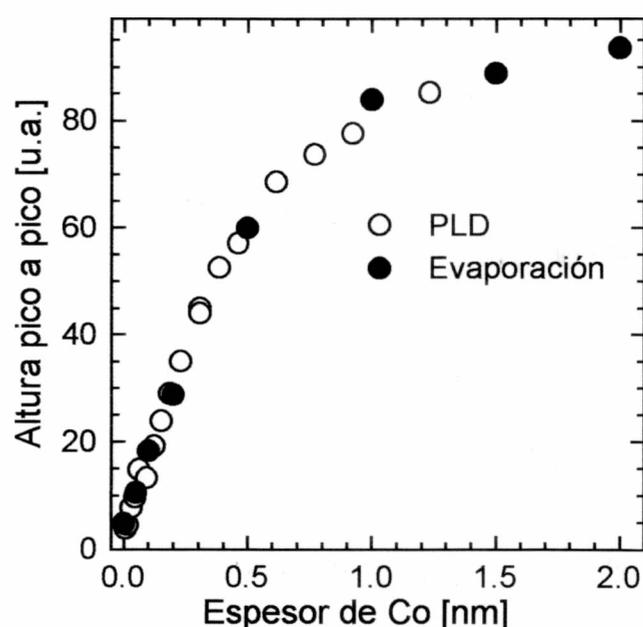


Figura IV.11. Evolución de la señal Auger del Co de 778 eV con el espesor para películas depositadas por ablación láser y por evaporación. Los espesores se calcularon usando las velocidades de deposición obtenidas del ajuste de los datos experimentales.

IV.5.1. Estabilidad térmica de las películas de Co

Para estudiar la estabilidad térmica del sistema $\text{Co/SiO}_2/\text{Si}$ es interesante observar lo que ocurre justo sobre la interfase Co/SiO_2 por lo tanto, es conveniente trabajar con una película de Co muy delgada para que los electrones de la interfase

puedan alcanzar al analizador. Con este fin se depositó sobre SiO_2 una película de Cobalto de aproximadamente una monocapa de espesor.

Siendo tan delgada la película los electrones primarios utilizados para el análisis Auger (2keV) tienen una penetración suficiente como para alcanzar la capa de óxido de silicio y provocar su disociación como se explicó en la sección IV.2.3. Este efecto se muestra en la figura IV.12 donde puede observarse un notable incremento de la cantidad de Si "libre" al aumentar la dosis de electrones. La señal de Co prácticamente no se ve modificada a pesar de la disociación del óxido de silicio, esto puede interpretarse teniendo en cuenta que el daño en el SiO_2 ocurre vía excitación Auger de la capa L del Si y no de la capa K del oxígeno [192] por lo que no se genera oxígeno "activo" quimisorbido en condiciones de oxidar al Co.

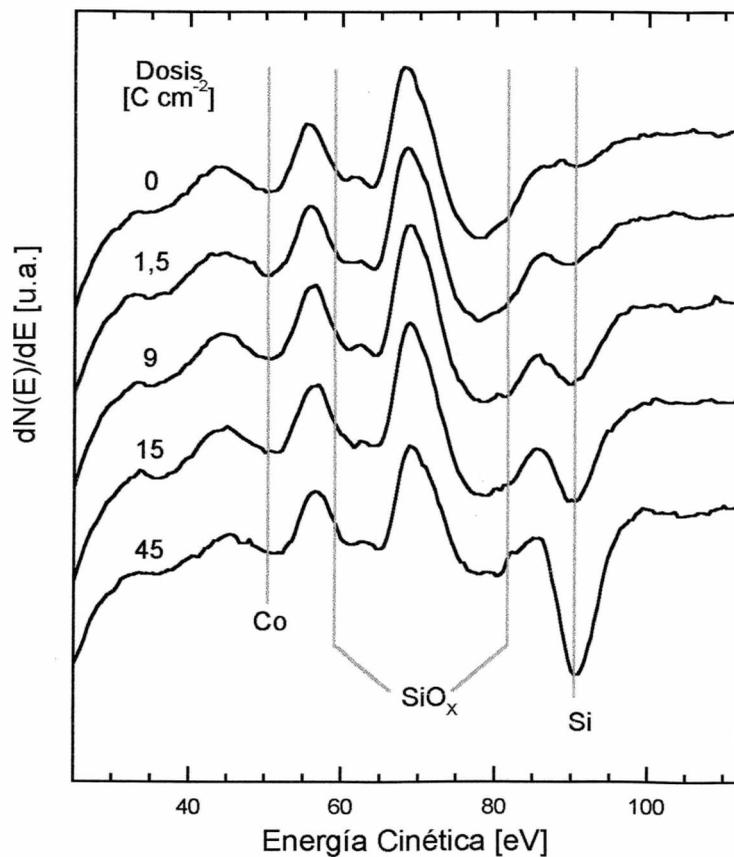


Figura IV.12. Efecto del haz de electrones (2 keV, 25 mA cm^{-2}) en una película de Co de 1 monocapa de espesor depositada sobre SiO_2/Si .

A partir de la variación de la señal Auger del SiO₂ con la dosis de electrones aplicada se puede evaluar la sección eficaz para el proceso de disociación en las películas utilizando la siguiente expresión:

$$I(\text{SiO}_2) = I_0(\text{SiO}_2) \cdot e^{-\frac{\sigma Q}{A}} \quad (\text{IV.4})$$

donde: $I_0(\text{SiO}_2)$ es la intensidad inicial del pico de SiO₂, σ es la sección eficaz y Q/A es la dosis por unidad de área. Se obtiene un valor para σ de $3 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ que está de en perfecta concordancia con el valor para SiO₂ puro [110].

El sistema Co/SiO₂/Si se calentó durante una hora a 800 K. El calentamiento se realizó por pasaje de corriente a través de los alambres de tantalio que sostienen la muestra al manipulador (ver figura II.2). la temperatura se midió con una termocupla tipo "E". La muestra se analizó con AES antes y después de este recocido. Como se ve en la figura IV.13 el espectro Auger de la región de baja energía no presenta grandes

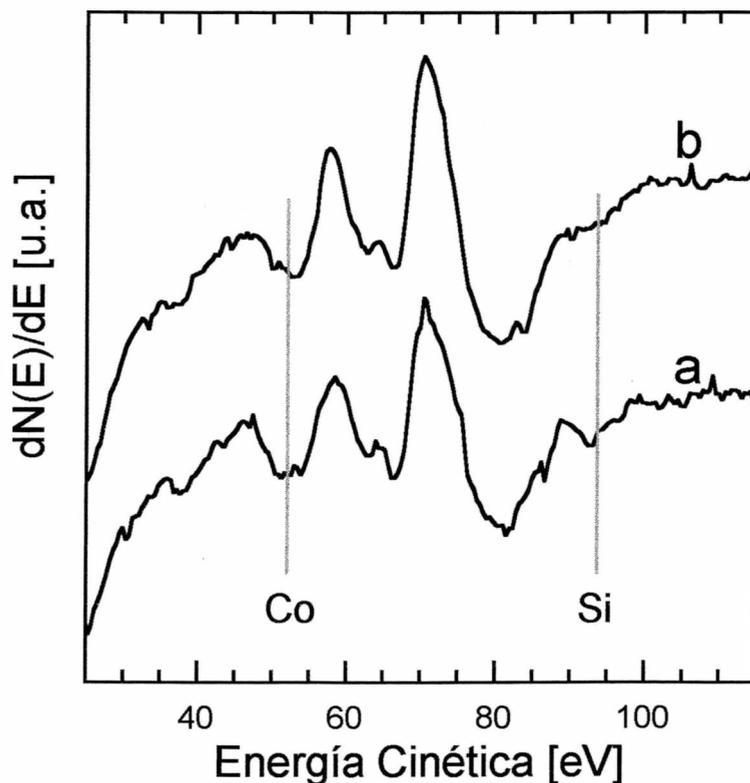


Figura IV.13. Recocido del sistema Co/SiO₂/Si (1 ML de Co) durante 1 hora a 800 K. Curva a) película recién depositada a 300 K, curva b) después de calentar durante 1 hora a 800 K.

cambios. Esto significa que no se produce difusión del Co hacia el Si como ocurre en las películas depositadas sobre Si(100). De producirse difusión se hubiera observado una atenuación de la señal de Co. Tampoco se aprecian indicios de oxidación del Co. La única diferencia que se ve entre los espectros se encuentra en la altura pico a pico de la señal de Si de 92 eV, que se atribuye a pequeñas diferencias en el daño producido por el haz de electrones durante el análisis.

IV.6. Conclusiones del capítulo

Utilizando un sustrato de Si se puede obtener una película de SiO₂ por bombardeo con iones oxígeno de 2 keV. El espesor de la película formada ($\cong 3$ nm) es adecuado para su análisis mediante espectroscopías electrónicas sin la aparición de efectos de carga en los espectros. Se debe tener especial cuidado en la dosis de electrones utilizada para el análisis de estos sistemas, ya que el impacto electrónico produce la disociación del óxido con la aparición de estados de valencia menores que Si⁺⁴. La formación de óxido de Si mediante ablación láser (PLD) a partir de un blanco de SiO₂ da origen a una película de óxido deficiente en oxígeno.

Para el proceso de disociación del SiO₂ por impacto electrónico se calculó, a partir de los espectros Auger, una sección eficaz de 3×10^{22} cm⁻².

La formación de una película de Co por ablación láser de un blanco de Co transcurre según el mecanismo de Stranski Krastanov (formación de una monocapa seguida por el crecimiento de cristalitas tridimensionales). Con este método de deposición es posible obtener velocidades de crecimiento muy elevadas. Por el contrario, en el caso de formación de la película por sublimación de un filamento de Co, se obtienen velocidades mucho menores. A pesar de ello el mecanismo de crecimiento es el mismo que para PLD.

En ninguno de los dos casos de formación de películas de Co se observa difusión del Co. Esto indica que el óxido de silicio actúa como barrera para la difusión del Co hacia el silicio. Por lo tanto, no se forman siliciuros. El estado de oxidación

tanto del Si como del Co permanece inalterado durante todo el proceso de formación de la película como puede colegirse tanto de los análisis Auger como XPS.

El recocido del sistema Co/SiO₂/Si a 800 K durante 1 hora no produce cambios en el espectro Auger. No se observan ni difusión ni cambios en los estados de oxidación, es decir que el sistema es estable frente a estos tratamientos térmicos usuales en procesos catalíticos.

V. ADSORCIÓN DE OXÍGENO SOBRE Co/SiO₂/Si(100)

V.1. Generalidades

Sobre una película de Co de 10 ML de espesor formada sobre SiO₂/Si(100) como se explicó en el capítulo IV, se dosificó O₂ (Messer-Griesheim 4.8) a 130 K y 300 K. Se estudió el proceso de adsorción utilizando AES y medida del cambio de función trabajo de la superficie.

La exposición a O₂ se realizó por inundación de la cámara de análisis a través de una válvula de dosificación. La dosis se calculó midiendo la presión con un manómetro de ionización. Se utilizaron presiones de oxígeno en el rango 4×10^{-9} - 2×10^{-8} mbar. La muestra se enfrió poniendo el portamuestras en contacto con el cabezal de la bomba crioscópica. La temperatura se midió con una termocupla tipo "E"(Ni/Cr-Cu/Ni).

Los espectros Auger fueron tomados utilizando un haz primario de 2 keV y una densidad de corriente de $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$. Los cambios en la función trabajo se midieron utilizando el analizador de energías del espectrómetro Auger como se explicó en la sección II.1.3.

Los espectros fueron tomados con alta velocidad de barrido (35 eV/s) para minimizar la perturbación que introduce el haz de electrones y además, evitar que los picos de un mismo espectro correspondan a dosis muy distintas de O₂. Con esta velocidad un espectro entre 20 y 850 eV se obtiene en 24 s, es decir 0,02 L si la presión es 1×10^{-9} mbar. La elevada velocidad de barrido trae como consecuencia una baja relación señal - ruido por lo que fue necesario aplicar a los espectros un tratamiento matemático de suavizado (splines, ver sección II.3) para disminuir el error en la medida de las alturas pico a pico.

V.2. El espectro Auger del óxido de cobalto

Se preparó una muestra de óxido de Co oxidando una chapa de Co (Johnson Matthey 99,999%) en atmósfera de O₂ (~ 100 mbar) durante 5 horas a 700 K. Este proceso lleva a la formación principalmente de Co₃O₄ y la cinética de oxidación puede describirse mediante la siguiente ecuación [193]:

$$(\Delta m / A)^2 = k \cdot t \quad (V.1)$$

donde $\Delta m / A$ es el aumento de masa por unidad de área, t el tiempo y k una constante. A 700 K y 100 mbar O₂, $k = 1,2 \times 10^{-10} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ [193]. Teniendo en cuenta que la densidad del Co₃O₄ es 6070 kg m^{-3} [194], en las condiciones empleadas se debería obtener una capa de óxido de 242 nm.

El sistema Co₃O₄/Co se sometió a un análisis de difracción de rayos X*. Mediante este análisis se confirmó la estequiometría del óxido formado y además, a partir de la atenuación de la radiación difractada por el sustrato (Co) se estimó un espesor de 200 nm que está de acuerdo con lo calculado con la ecuación V.1.

La muestra de óxido de cobalto se analizó mediante AES en UAV, el único contaminante presente fue carbono que se eliminó por bombardeo con Ar⁺ de 2 keV durante 90 minutos. El espectro Auger obtenido después del tratamiento de limpieza se muestra en la figura V.1. Este espectro corresponde al del Co₃O₄ ya que dado el espesor de la capa de óxido los electrones provenientes del sustrato de Co prácticamente no pueden alcanzar el analizador. Los contaminantes que se observan en el espectro son C y Ar que se implantó durante el bombardeo.

Conociendo la estequiometría del óxido, a partir de las alturas pico a pico de las señales de oxígeno (511 eV) y del Co (778 eV) se puede calcular la sensibilidad Auger inversa del oxígeno con respecto al Co mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{4 \cdot I_{\text{Co}}}{3 \cdot I_{\text{O}}} \quad (V.2)$$

midiendo las alturas pico a pico del espectro de la figura V.1 se obtiene un valor para α de 0,48.

* Por éste análisis se agradece al Laboratorio Nacional de Difracción (LANADI)

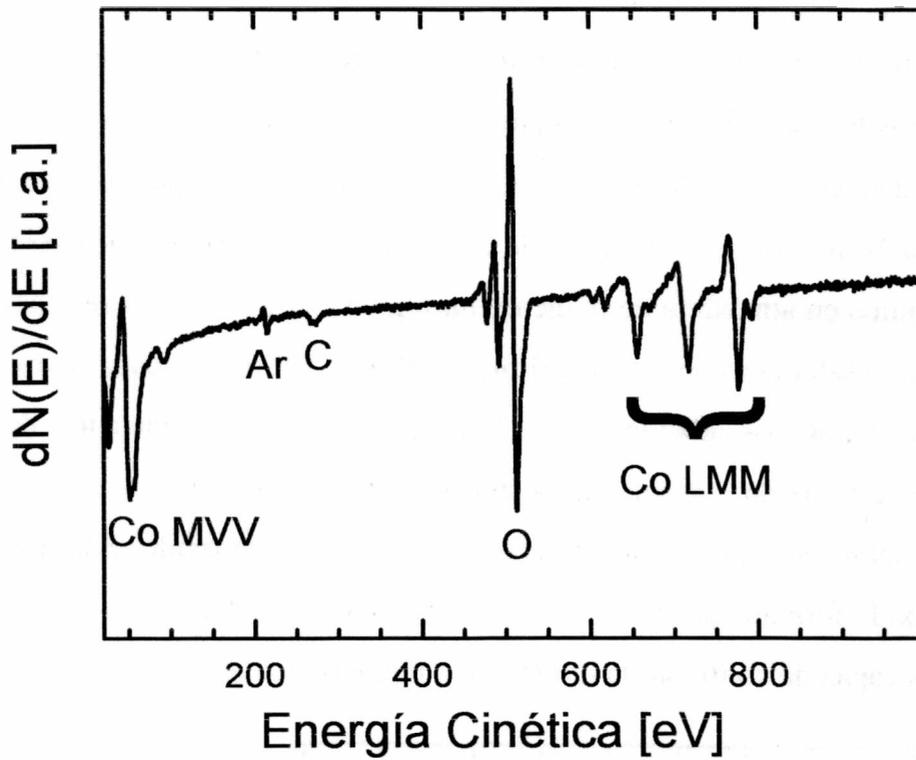


Figura V.1. Espectro Auger del Co_3O_4 obtenido en las siguientes condiciones: Energía del haz primario 2 keV, amplitud de modulación 4 eV pico a pico, sensibilidad 250 μV , constante de tiempo 0,1 s.

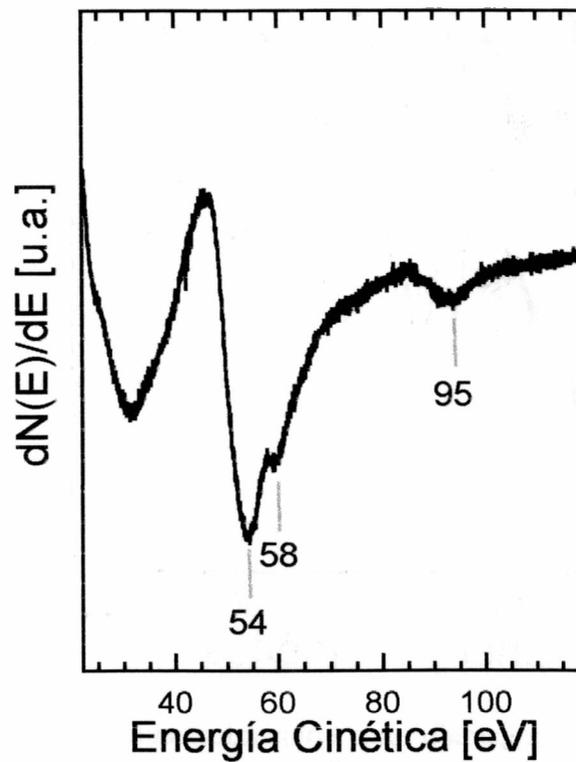


Figura V.2. Transiciones MVV del Co en el Co_3O_4 tomado con 2 eV pico a pico de modulación.

Los principales cambios en las transiciones del Co se producen en la región de baja energía como puede observarse en la figura V.2. El pico a 58 eV es característico de los óxidos de cobalto [42,173] y se utiliza para su identificación.

Por bombardeo con O_2^+ (2keV, $\sim 1 \mu A cm^{-2}$) se oxidó una película de Co depositada sobre SiO_2/Si . El espectro Auger de este óxido es comparable al obtenido por tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno. La región de baja energía se muestra en la figura V.3 que resalta la importancia del pico a 58 eV. Sobre esta capa de óxido se depositaron 1,6 monocapas adicionales de Co, esto produce la atenuación de la señal correspondiente al óxido. Después de 4 horas a temperatura ambiente en UAV (Presión $O_2 < 10^{-11}$ mbar) se observa un incremento en la señal de óxido. Este hecho sugiere que en el óxido formado por este método existe oxígeno no ligado ("activo") en la superficie que es capaz de continuar la oxidación a temperatura ambiente.

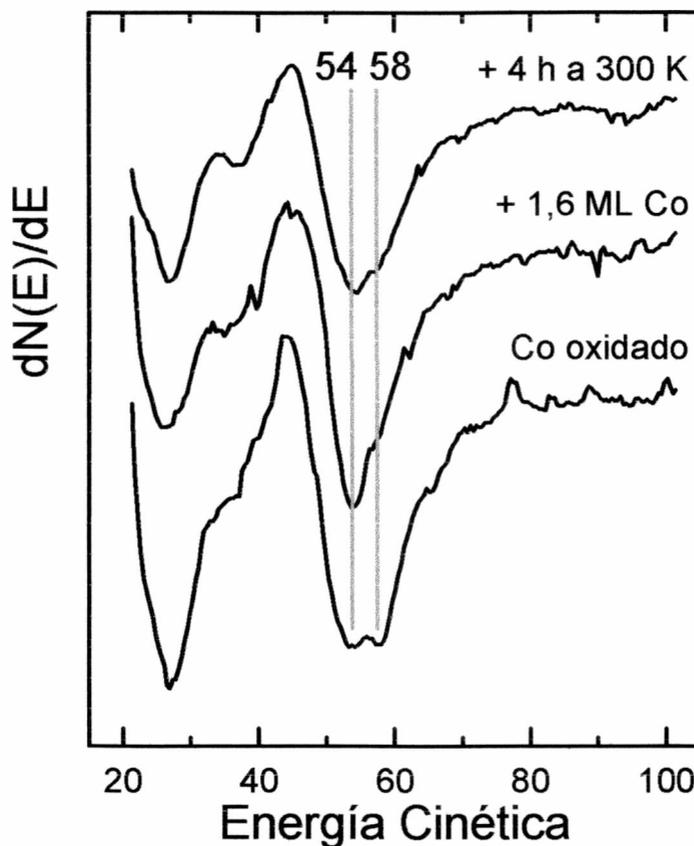


Figura V.3. Óxido de Co preparado por bombardeo con O_2^+ sobre $Co/SiO_2/Si$ y su comportamiento ante un depósito adicional de Co.

V.3. Evolución de los espectros Auger durante la adsorción de O₂ sobre Co/SiO₂/Si

Se realizaron dosificaciones de O₂ a 300 K y 130 K. Una vez establecida la presión de O₂ se comenzaba la adquisición automática de espectros Auger a intervalos regulares de tiempo mediante el programa descrito en la sección II.2. Al finalizar cada espectro se obturaba el haz de electrones para evitar que continuara incidiendo sobre la muestra. Los espectros se tomaron utilizando un haz primario de 2 keV, una amplitud de modulación de 4 eV pico a pico, 25 μ V de sensibilidad, y una constante de tiempo de 10 ms.

V.3.1. Suavizado de los espectros

Para la evaluación cuantitativa de los espectros Auger es importante minimizar la perturbación que produce el ruido en la medida de las alturas pico a pico de las señales Auger. Por este motivo antes de medir las alturas los espectros fueron sometidos a un suavizado. Como se mencionó en la sección II.3 el algoritmo contiene un parámetro (λ) que modifica el grado de interpolación. La elección de este parámetro depende de la información que se quiera obtener del espectro. Por ejemplo si se pretende obtener la línea de base, el valor de λ deberá ser pequeño ($\sim 10^{-8}$) para el caso de la eliminación de ruido dependerá de la frecuencia del ruido y del ancho de los picos que se pretenden observar. En la figura V.4 se muestra el efecto de este parámetro sobre el espectro Auger de una superficie de Co con oxígeno.

En la figura V.5 se muestra el efecto que tiene el suavizado ($\lambda=1$) sobre dos espectros de la misma superficie, tomados en idénticas condiciones con excepción de la velocidad de barrido. En la figura V.6 se representa la relación $R = I_{O511}/I_{Co778}$ en función de λ para estas dos velocidades de barrido. Evidentemente, en líneas generales no se pierde información. Para valores altos de λ se observa una diferencia apreciable entre las dos curvas, producida por la diferencia en el ruido de los espectros. En la región media las curvas se acercan y alcanzan una meseta. Para λ por debajo de 0,1, R comienza a disminuir debido a la diferencia en el ancho de los picos de O y Co.



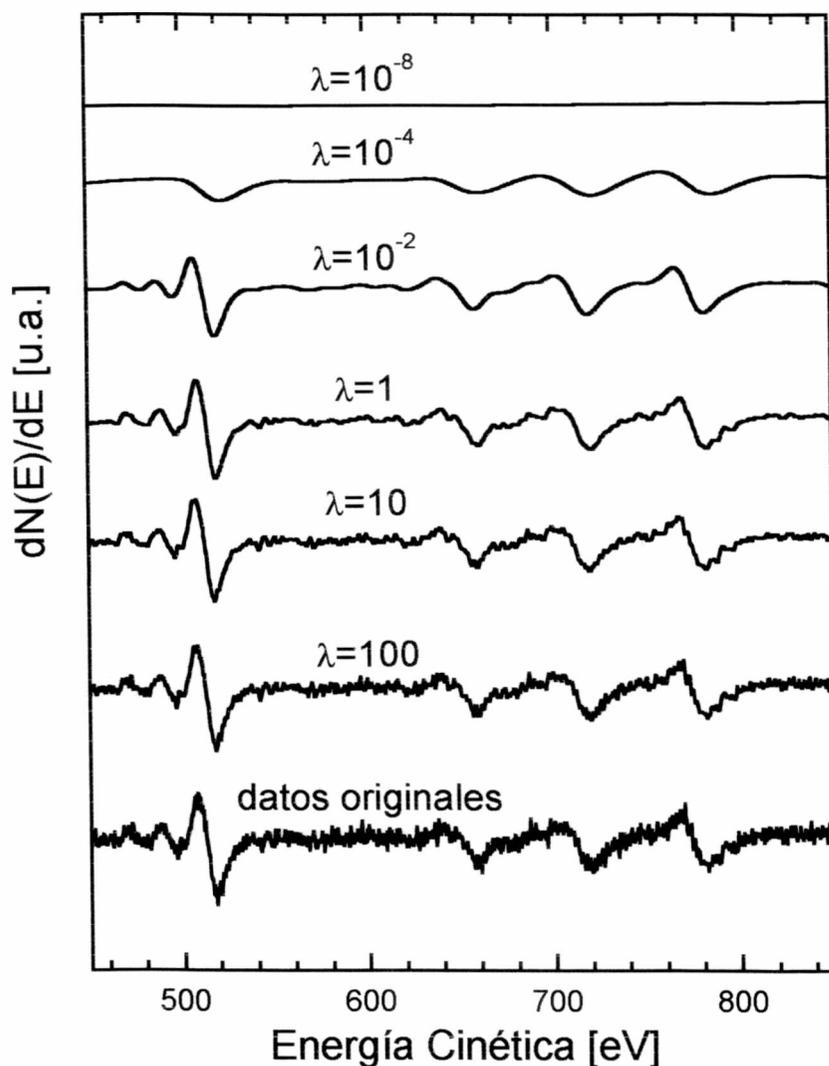


Figura V.4. Efecto de λ en el suavizado de los espectros Auger.

Cuando se utiliza λ menor que 10^{-4} , R vuelve a aumentar, debido a que el suavizado abarca también las transiciones de menor energía del oxígeno.

La mejora introducida por el suavizado puede evaluarse de la siguiente manera: como ambos espectros corresponden a una superficie de la misma composición, la altura relativa $R = I_{O511}/I_{C0778}$ debería ser la misma en ambos espectros de la figura V.5, pero por efecto del ruido se obtiene un valor de $\Delta R/R = 0,18$. En cambio, si se evalúa R después del tratamiento de suavizado ($\lambda=1$) se obtiene $\Delta R/R = 0,035$.

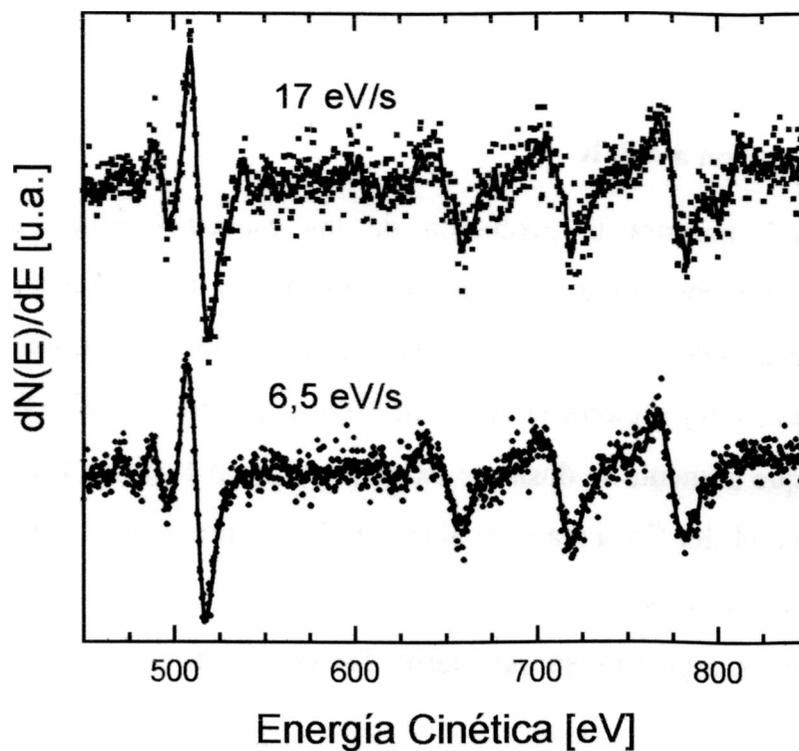


Figura V.5. Espectros Auger obtenidos con distintas velocidades de barrido. Los puntos corresponden a los datos originales y las líneas al ajuste mediante el método de splines con $\lambda=1$.

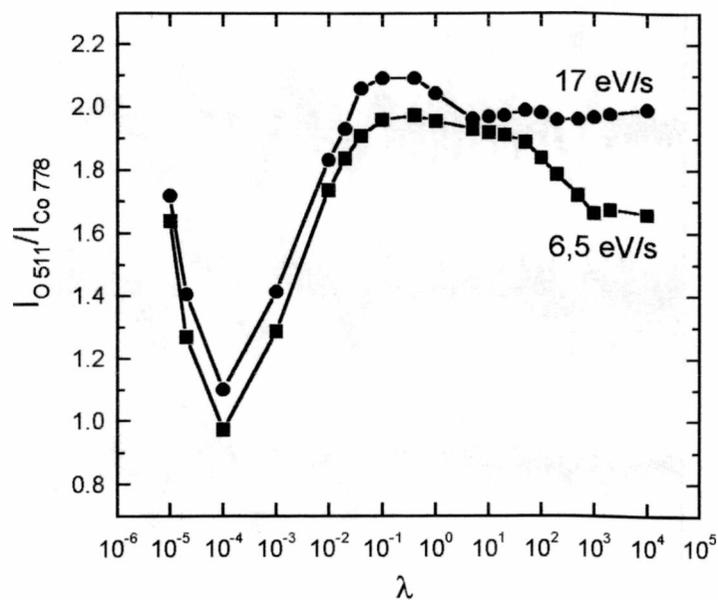


Figura V.6. Efecto del parámetro de ajuste λ en la relación de alturas pico a pico $R=I_{O511}/I_{Co778}$.

V.3.2. Adsorción a 300 K

La figura V.7 muestra la evolución de los espectros Auger del sistema Co/SiO₂/Si durante la exposición a una presión de O₂ de 2×10^{-8} mbar a temperatura ambiente. En el espectro del Co "limpio" se observa una pequeña cantidad de oxígeno adsorbido (~ 5 átomos %) durante la formación de la película de Co. Como es de esperar, a medida que aumenta la dosis de oxígeno aumenta la altura pico a pico del oxígeno y disminuye el del Co. Para la evaluación de las alturas pico a pico de estos espectros se utilizó un suavizado con $\lambda=1$.

En base a estos espectros se calcularon las curvas de adsorción tomando el

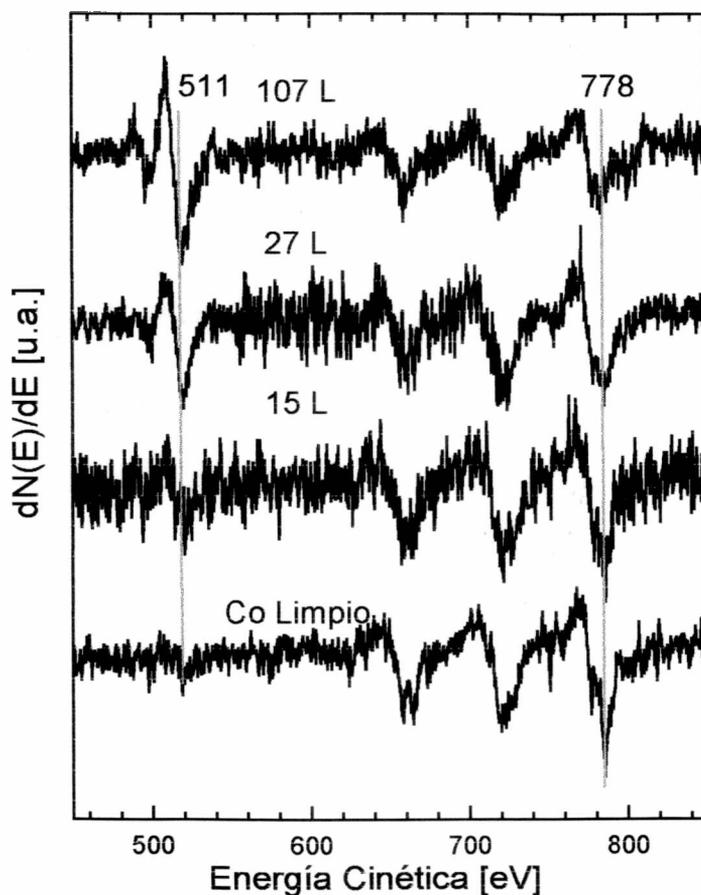


Figura V.7. Cambios en la zona de alta energía del espectro Auger de una película de Co de 10 ML durante la exposición a O₂ a 300 K.

cociente de las señales de oxígeno KLL y cobalto LMM de 511 y 778 eV respectivamente y teniendo en cuenta el factor de sensibilidad relativa $\alpha=0,48$ calculado en la sección V.2. En la figura V.8 se muestran los resultados de dos experimentos: primero la adsorción de oxígeno sobre una película de Co de 10 ML (círculos negros), después se eliminó el oxígeno adsorbido mediante bombardeo con Ar^+ de 3keV y teniendo en cuenta que junto con el oxígeno se elimina también el equivalente a 3 ML de Co se realizó un depósito adicional de 3 ML de Co para completar las 10 ML. Sobre esta superficie se realizó una segunda adsorción de oxígeno (circunferencias). Se puede ver en la figura que la cinética de adsorción es idéntica, por lo tanto este procedimiento puede usarse para regenerar la superficie de Co después de la adsorción de oxígeno sin que los cambios en la morfología superficial producidos por el bombardeo sean tales que modifiquen la cinética de adsorción.

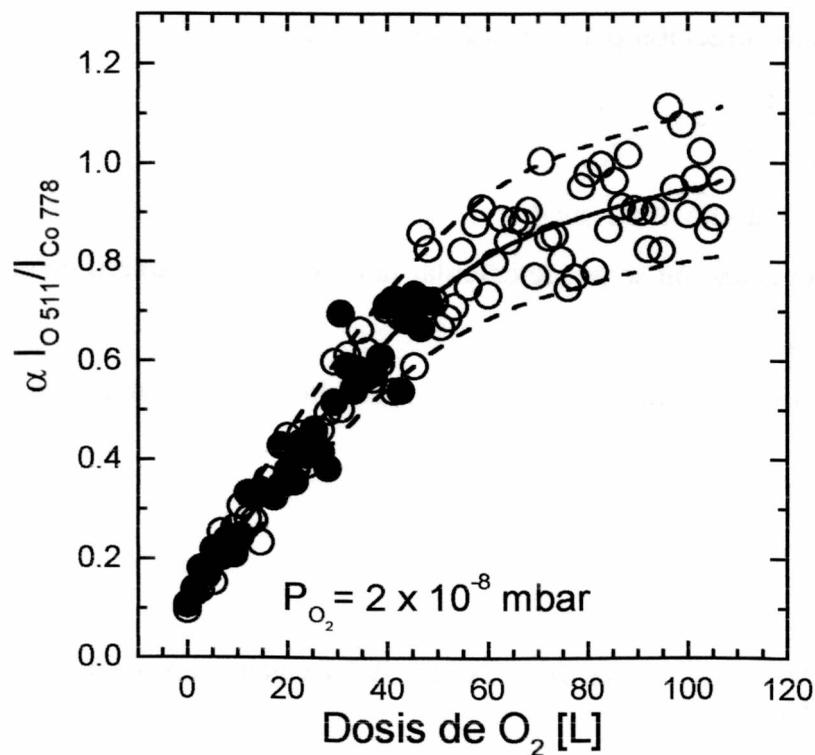


Figura V.8. Adsorción de oxígeno sobre una película de 10 ML de Co. La línea punteada corresponde al error calculado a partir del ruido en el espectro. Detalles en el texto.

Para calcular el coeficiente de adhesión (s) es conveniente introducir el cubrimiento superficial en las ecuaciones. Se define el cubrimiento superficial θ como el número de átomos de oxígeno adsorbidos por cada átomo de cobalto superficial,

$$\theta = \frac{N_{\text{O}}^{\text{ads}}}{N_{\text{Co}}^{\text{s}}} \quad (\text{V.3})$$

La señal Auger es proporcional al número de átomos en el volumen detectado, para el oxígeno $I_{\text{O}}=k_{\text{O}}N_{\text{O}}$ y para el cobalto $I_{\text{Co}}=k_{\text{Co}}N_{\text{Co}}$ donde k_{O} y k_{Co} son constantes de proporcionalidad. Tomando el cociente se obtiene:

$$\frac{I_{\text{O}}}{I_{\text{Co}}} = \alpha \frac{N_{\text{O}}}{N_{\text{Co}}} \quad (\text{V.4})$$

donde α es el factor de sensibilidad relativa entre el oxígeno y el cobalto.

Como los electrones KLL del oxígeno y LMM del Co tienen distintas profundidades de escape, el volumen muestreado por ambos es distinto y por lo tanto hay que hacer una corrección para considerar volúmenes iguales.

$$\frac{I_{\text{O}}}{I_{\text{Co}}} \cdot \frac{D_{\text{Co}}}{D_{\text{O}}} = \alpha \cdot \frac{N_{\text{O}}}{N_{\text{Co}}} \quad (\text{V.5})$$

donde D_{Co} es el camino libre medio de los electrones del Co y D_{O} el de los del oxígeno. Con esta ecuación se puede calcular la relación del número de átomos a partir de las señales Auger.

Combinando las ecuaciones V.3 y V.5 se obtiene la siguiente ecuación para el cubrimiento:

$$\theta = \alpha' \cdot \frac{I_{\text{O}}^{\text{ads}}}{I_{\text{Co}}^{\text{s}}} \quad (\text{V.6})$$

donde: $\alpha' = \frac{D_{\text{Co}}}{\alpha \cdot D_{\text{O}}}$, $I_{\text{O}}^{\text{ads}}$ es la señal Auger del oxígeno adsorbido, I_{Co}^{s} es la señal

Auger proveniente de la primera capa de Co: si I_{Co}^0 es la señal del Co antes de

comenzar la adsorción, entonces, $I_{\text{Co}}^{\text{s}} = \frac{I_{\text{Co}}^0}{D_{\text{Co}}^0}$.

En la figura V.9 puede verse la variación del cubrimiento con la dosis de oxígeno a 300 K. El incremento del cubrimiento con la dosis de O₂ es lineal hasta aproximadamente 10 L de exposición. Este comportamiento es interpretado por varios autores [162,167,172,195] como una adsorción disociativa mediante un estado precursor de oxígeno molecular débilmente ligado que puede difundir a través de los sitios ocupados.

El coeficiente de adhesión, s , es la fracción de partículas incidentes que quedan adsorbidas:

$$dN_{\text{ads}}^{\text{O}} = s(\theta) \cdot 2 \cdot dN_{\text{i}}^{\text{O}} \quad (\text{V.7})$$

$dN_{\text{ads}}^{\text{O}}$ es el número de átomos de oxígeno adsorbidos por unidad de área cuando inciden dN_{i}^{O} moléculas de oxígeno por unidad de área y la superficie presenta un cubrimiento θ .

Dividiendo esta ecuación por el número de átomos de Co por unidad de área, utilizando la ecuación I.1 para convertir el flujo de moléculas incidentes a presión y reemplazando las constantes se obtiene:

$$d\theta = \frac{s(\theta)}{N_0^{\text{Co}}} \cdot 7,2 \times 10^{14} \cdot d\varepsilon \quad (\text{V.8})$$

donde $d\theta$ es el incremento en el cubrimiento cuando la exposición (en Langmuir) aumenta de ε a $\varepsilon+d\varepsilon$, N_0^{Co} es la densidad superficial del Co.

A partir de esta ecuación, de la pendiente inicial de la curva de la figura V.9 se puede calcular el coeficiente de adhesión inicial s_0 para la adsorción de O₂ sobre una película de 10 ML de Co a 300 K. El valor obtenido es $s_0=0,2$. Este valor está afectado por un error de aproximadamente 30% debido a las suposiciones efectuadas y a la medida de la exposición que está influenciada por gradientes de presión dentro de la cámara de UAV. A pesar de este error el valor esta de acuerdo con el valor 0,27 publicado para Co(0001) [162].

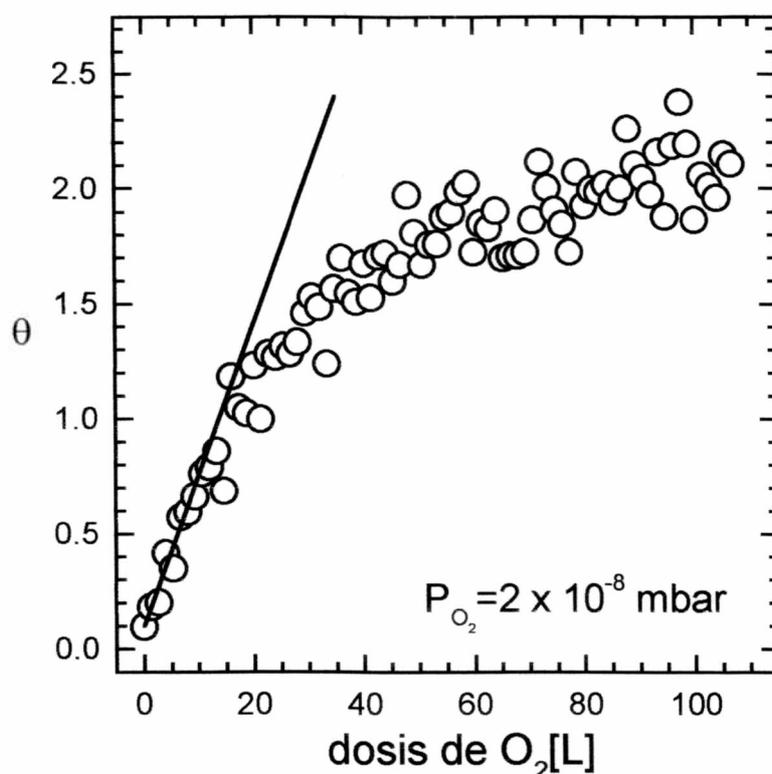


Figura V.9. Cubrimiento con oxígeno en función de la dosis para adsorción a 300 K. La pendiente inicial se discute en el texto.

En la figura V.10 se muestra la parte de baja energía de los espectros Auger durante la exposición a una presión de O_2 de 2×10^{-8} mbar a 300 K. En estos espectros se ve como a partir de 9 L de exposición comienza a desarrollarse un hombro a 58 eV. Como ya se mencionó, este hombro indica la formación de óxido de cobalto. De acuerdo a estudios realizados sobre $Co(0001)$ a 300 K utilizando XPS y UPS, se produce adsorción disociativa seguida por la difusión de los átomos de oxígeno estableciéndose un campo ligando cuasi octahedrico con formación de CoO [163].

V.3.3. Adsorción a 130 K

En la figura V.11 se muestran las curvas de adsorción a 130 K para dos presiones de O_2 ($1,2 \times 10^{-8}$ mbar y 4×10^{-9} mbar). El comportamiento del sistema es similar al observado a 300 K con un coeficiente de adhesión inicial constante. Como era de esperar el coeficiente de adhesión en este caso es mayor que a temperatura ambiente: 0,3 para exposición a $1,2 \times 10^{-8}$ mbar y 0,5 para 4×10^{-9} mbar.

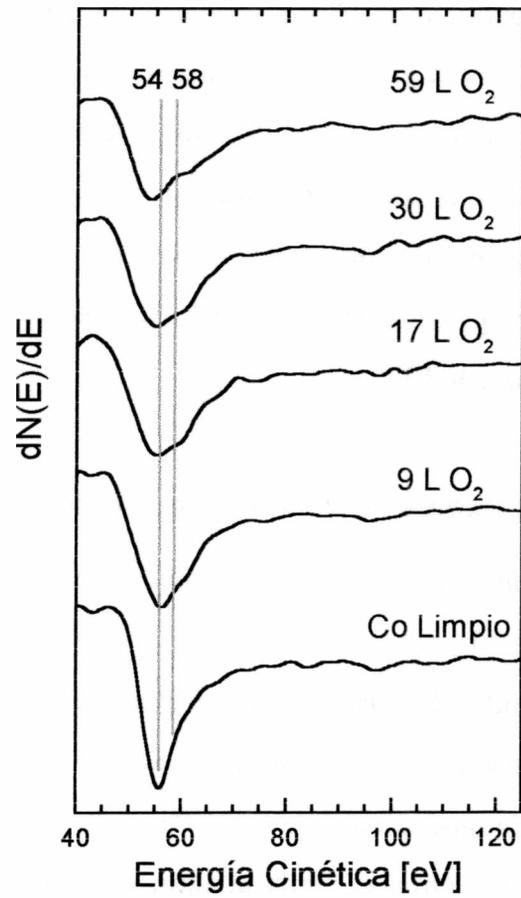


Figura V.10. Variación de la zona de baja energía del espectro Auger del Co durante la exposición a oxígeno a 300 K.

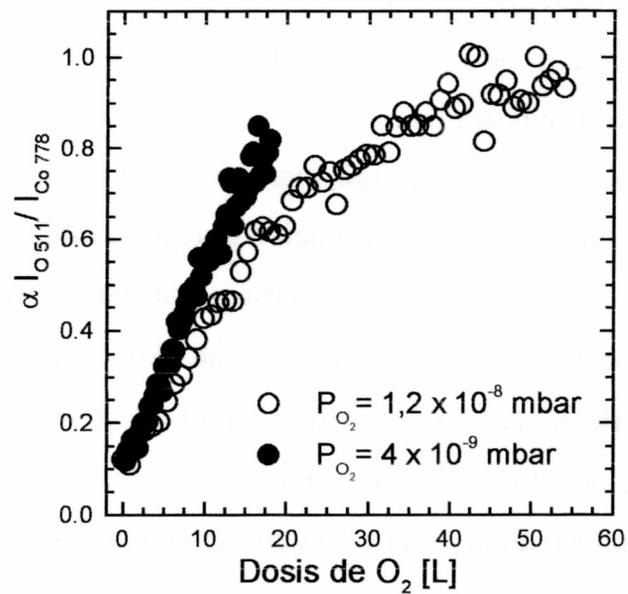


Figura V.11. Adsorción de oxígeno sobre una película de Co a 130 K.

Esta diferencia en el coeficiente de adhesión está de acuerdo con el modelo del precursor molecular. Para menores presiones de dosificación el tiempo entre impactos es mayor y por lo tanto la molécula puede difundir sobre el oxígeno quimisorbido hasta encontrar un sitio vacío en la superficie donde se produce la disociación.

En la región de baja energía del espectro Auger (no mostrado) se observó oxidación del Co a partir de aproximadamente 10 L de exposición en forma similar a lo visto para 300 K en la figura V.10.

V.4. Cambios en la función trabajo de la superficie durante la adsorción de O₂

Se midieron los cambios de función trabajo durante la exposición de la superficie a una presión de O₂ de 2×10^{-8} mbar a 300 K. Estos cambios fueron medidos utilizando el método descrito en la sección II.1.3 utilizando un haz de electrones primarios de 2 keV y distintas corrientes de emisión. Los espectros fueron tomados con una amplitud de modulación de 4 eV pico a pico, constante de tiempo 10 ms, sensibilidad 1 mV. Los espectros se tomaron automáticamente cada 100 s (~1,5 L). La duración de cada espectro fue de 13 s. La muestra se polarizó a -27 V.

Con este método no se pudo estudiar la adsorción a baja temperatura ya que, como ya se explicó, el enfriamiento de la muestra se realiza poniendo en contacto el portamuestras con el cabezal de la bomba crioscópica que está a tierra. Esto impide que se pueda polarizar la muestra para operar el analizador de energías en un rango adecuado. En la figura V.12 se muestran algunas de las curvas de distribución de electrones secundarios, las diferencias en función trabajo se midieron con respecto a la curva correspondiente a 0 L de la forma descrita en la sección II.1.3. En esta figura debe notarse que la distribución de electrones secundarios emitidos cambia al cambiar la composición superficial, las curvas correspondientes a 0 y 10 L son paralelas mientras que la curva de 114 L no solamente se corre en energía sino que además cambia la pendiente, indicando una reacción química superficial.

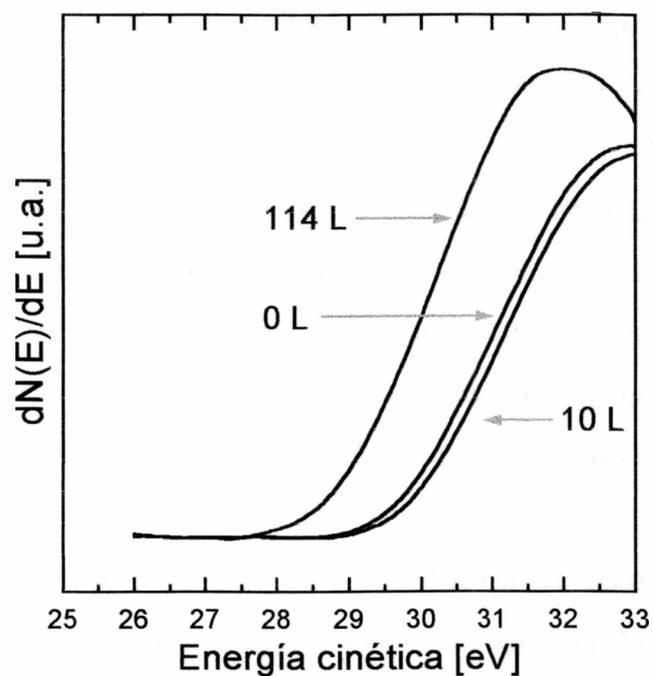


Figura V.12. Distribuciones de electrones secundarios obtenidas durante la exposición de una película de 10 ML de Co a una presión de 2×10^{-8} mbar de O_2 .

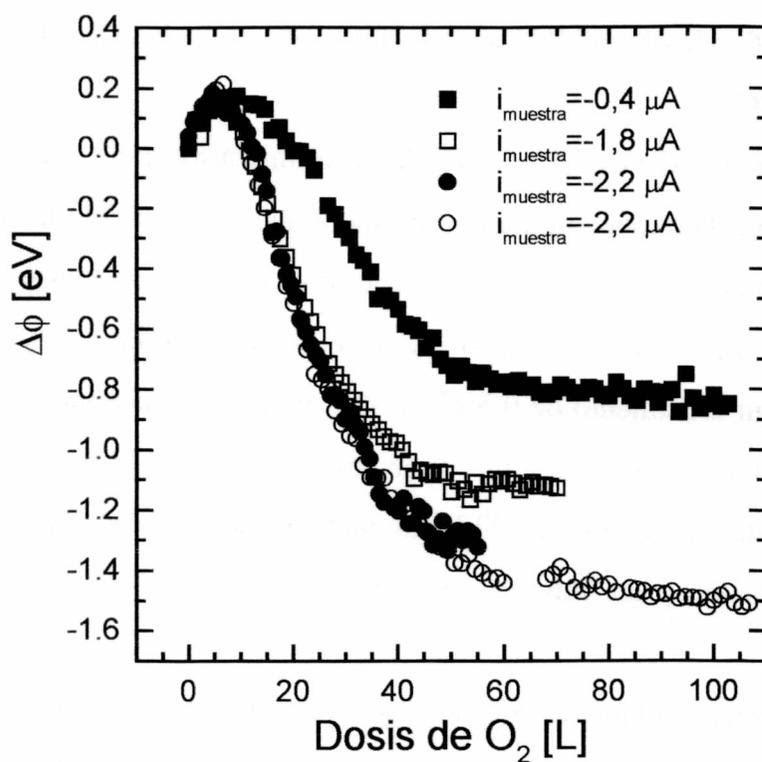


Figura V.13. Variación de la función trabajo de la película de cobalto durante la exposición a 2×10^{-8} mbar de O_2 a 300 K.

Los cambios de función trabajo obtenidos de esta manera se presentan en la figura V.13. Las distintas curvas corresponden a distintos valores de corriente sobre la muestra.

El máximo de las curvas (0,2 eV) es muy reproducible pero los valores de saturación difieren mucho según sea la corriente sobre la muestra, esta diferencia puede atribuirse al cambio de composición de la superficie que hace que las curvas no sean paralelas al incrementarse el cubrimiento de oxígeno (ver figura V.12) introduciendo un error sistemático en la determinación del cambio en la función trabajo.

El incremento inicial de la función trabajo se debe a la presencia de oxígeno adsorbido, el máximo $\Delta\Phi$ corresponde a una exposición de 10 L que es coincidente con la aparición del hombro a 58 eV en la transición Auger MVV del Co. La posterior disminución de la función trabajo se debe a la difusión de los átomos de oxígeno hacia el interior del metal para formar el óxido. La saturación se alcanza con aproximadamente 50 L de O₂ con valores de $\Delta\Phi$ entre 0,8 y 1,3 eV dependiendo de la corriente sobre la muestra.

La función trabajo del Co es $5,12 \pm 0,03$ eV [196] mientras la del Co₂O₃ es 4,01 eV [197]. Por lo tanto con la oxidación del Co se espera una disminución de la función trabajo de aproximadamente 1 eV, en coincidencia con lo encontrado en el presente trabajo. En chapas de Co policristalinas a 300 K se reportaron cambios mayores en la función trabajo [173]: un incremento de 0,5 eV a ~5 L y -2,5 eV para saturación (~90 L). En muestras de Co recristalizado con fuerte textura (0001) [172] solamente se publicaron valores por debajo de 6 L: a 300 K un aumento de 0,55 eV, mientras que a 120 K observan un máximo y un mínimo relativos de 0,55 eV y 0,25 eV a 1 y 2 L respectivamente.

La dosis de saturación obtenida por este método es menor que la observada en las curvas de adsorción medidas a partir de los picos Auger. Esta diferencia es consecuencia de la diferente profundidad de la que proviene la información en ambas técnicas. Mientras $\Delta\phi$ detecta solamente lo que ocurre en la capa más externa, la señal

Auger puede detectar los átomos que difundieron hacia el interior de la película. Por lo tanto en este último caso la saturación sólo se alcanza cuando el frente de difusión de oxígeno supere la profundidad de escape de los electrones Auger ($\sim 4,5$ ML).

V.5. Conclusiones del capítulo

Por bombardeo de una película de Co con O_2^+ de 2 keV se puede obtener una capa de óxido de Co. Esta capa de óxido contiene además oxígeno no ligado capaz de continuar la oxidación a temperatura ambiente en ausencia de oxígeno en el gas residual.

Los espectros Auger tomados a alta velocidad de barrido durante la adsorción de oxígeno presentan una pobre relación señal-ruido, el suavizado de estos espectros con splines de tercer orden mejora notablemente esta relación. El efecto del suavizado no es meramente "cosmético" (mejorar el aspecto) sino que redundo en un mejor análisis cuantitativo de los espectros.

La adsorción de oxígeno sobre películas delgadas policristalinas de cobalto producen la oxidación del Co aún a bajas temperaturas.

Como era de esperar, el coeficiente de adhesión inicial es menor a 300 K que a 130 K, pero en ambos casos es constante en un amplio rango, indicando quimisorción controlada por un estado precursor molecular.

Los valores del coeficiente de adhesión inicial obtenidos (0,2 a 300 K y 0,4 a 130 K) están de acuerdo con el valor 0,27 publicado para Co (0001) [162].

Los cambios de función trabajo medidos con el CMA son coincidentes con la hipótesis del precursor molecular. Al utilizar este método para evaluar los cambios de función trabajo debe tenerse en cuenta que los valores obtenidos son confiables solamente si no se modifica apreciablemente la forma del canto de emisión de electrones secundarios.

La regeneración de la superficie limpia de Co por bombardeo con Ar^+ y evaporación de Co no produce cambios morfológicos tales que afecten las curvas de adsorción.

VI. RESÚMEN DE CONCLUSIONES Y PROSPECTIVAS

VI.1. Crecimiento y caracterización de películas de cobalto sobre silicio (100)

La limpieza de la superficie de Si se realizó con HF, HCl-H₂O₂-H₂O a 350 K y luego en UAV por bombardeo con Ar⁺ de 2keV. De esta manera se obtuvo una superficie cuyo únicos contaminantes fueron: oxígeno y el Ar implantado durante el bombardeo.

Se asignaron las transiciones en el espectro Auger del Si a partir de las energías cinéticas calculadas con las energías de enlace del silicio y del fósforo de acuerdo con la ecuación III.1.

Sobre esta superficie a temperatura ambiente se depositó Co en presencia y ausencia de oxígeno en el gas residual. El crecimiento de las películas se siguió mediante espectroscopía de electrones Auger. La presencia de oxígeno tiene una fuerte influencia en el mecanismo de crecimiento de la película. En el caso de crecimiento sin oxígeno, si bien se observó un frente de difusión de aproximadamente 4 monocapas de espesor compuesto de 10 % de Si y 90 % de Co, no se detectó formación de compuestos químicos en la superficie. Cuando el depósito de Co se realizó en presencia de una presión de 5×10^{-10} mbar de O₂ la difusión del Co se incrementó notablemente. Consecuentemente, la señal Auger del sustrato permaneció detectable aún después de depositar una cantidad de Co equivalente a 15 monocapas. Además se observó la formación de siliciuros de cobalto con estequiometrías CoSi y Co₂Si.

VI.2. Formación de películas de Co sobre SiO₂

Se logró preparar una película de SiO₂ por bombardeo de una superficie de Si(100) con O₂⁺ de 2 keV. Con 130 minutos de bombardeo con una densidad de corriente de 0,5 $\mu\text{A cm}^{-2}$ se obtiene un espesor de óxido de ~ 3 nm estimado mediante decapado con Ar⁺. Se asignaron las transiciones del espectro Auger del SiO₂ por

comparación con cálculos realizados a partir de medidas XPS [189] y UPS [190] de la banda de valencia del SiO₂. Se estudió el efecto del haz de electrones utilizado como fuente de excitación primaria sobre la composición del óxido de silicio. Se encontró así que el haz de electrones produce la reducción del óxido, la que queda evidenciada por la aparición del pico de Si "libre" en el espectro Auger. Con una dosis de 60 C cm⁻² se alcanza un estado estacionario entre la disociación y reconversión del óxido. Para este proceso de disociación se calculó una sección eficaz de 3 x 10²² cm⁻².

El SiO₂ también fue preparado por ablación láser (PLD) haciendo incidir el láser sobre un blanco de SiO₂ y depositando el material extraído sobre un sustrato de Si(100). En este caso además del SiO₂ se forma una cantidad apreciable de subóxidos.

Sobre el sistema SiO₂/Si(100) se depositaron películas de Co tanto por ablación láser como por sublimación. A pesar de la diferencia en velocidad de crecimiento de los depósitos (32 pm s⁻¹ para PLD y 0,84 pm s⁻¹ para sublimación) el mecanismo de crecimiento fue en ambos casos el mismo: Stranski-Krastanov, es decir formación de una monocapa y posterior crecimiento de cristalitas tridimensionales. No se observó difusión del Co, ni se produjeron cambios en los estados de oxidación del Co ni del Si.

El Sistema Co/SiO₂/Si(100) resultó estable frente al recocido a 800 K. A esta temperatura tampoco se observó ni difusión ni cambios en los estados de oxidación.

VI.3. Adsorción de oxígeno sobre Co/SiO₂/Si(100)

Como primer paso, se prepararon muestras de óxido de Co por tratamiento térmico en atmósfera de O₂ y por bombardeo con O₂⁺. Se tomaron espectros Auger de estas muestras para identificar las transiciones Auger de los óxidos de Co. En el caso de la oxidación por bombardeo, la capa de óxido contiene oxígeno no ligado capaz de continuar la oxidación del Co a temperatura ambiente aún en ausencia de O₂ en el gas residual.

Para la evaluación cuantitativa de los espectros Auger tomados durante la adsorción de oxígeno se utilizó un suavizado con splines de tercer orden. Se realizaron pruebas con distintas velocidades de barrido y variando el parámetro de ajuste.

Eligiendo el parámetro de ajuste adecuado (dependiendo de la frecuencia del ruido y el ancho de los picos) este tratamiento no provoca pérdida de información y mejora notablemente la relación señal-ruido.

En un segundo paso, se estudió la adsorción de oxígeno sobre el sistema Co/SiO₂/Si(100) a 300 K y 130 K mediante espectroscopía de electrones Auger y cambios en la función trabajo. Del análisis de los espectros Auger se determinó que se produce la oxidación del Co a partir de una exposición de 9 L aún a bajas temperaturas (130 K).

Se calculó el cubrimiento a partir de las alturas pico a pico de las transiciones Auger y se siguió su variación con la dosis de oxígeno. De la evaluación de estas curvas se obtuvieron valores del coeficiente de adhesión inicial (s_0) de 0,2 a 300 K y 0,4 a 130 K. Estos valores están de acuerdo con el valor 0,27 publicado para Co (0001) [162]. Este coeficiente de adhesión se mantiene constante en un amplio rango de exposición, indicando quimisorción controlada por un estado precursor molecular [162,167,172,195].

La regeneración de la superficie limpia de Co por bombardeo con Ar⁺ y evaporación de Co no produce en el nuevo depósito cambios morfológicos tales que afecten las curvas de adsorción.

La adsorción se estudió también utilizando los cambios en función trabajo de la superficie ($\Delta\Phi$) medida a partir del corrimiento en el canto de emisión de electrones secundarios. Se observó un aumento inicial de 0,2 eV en la función trabajo a 9 L de exposición, coincidente con el comienzo de la oxidación. A partir de ese punto la función trabajo disminuye debido a la difusión del oxígeno hacia el interior de la película. La saturación se alcanza con aproximadamente 50 L de O₂ con valores de $\Delta\Phi$ entre 0,8 y 1,3 eV. Este comportamiento también está de acuerdo con el modelo del precursor molecular, para la adsorción de oxígeno.

VI.4. Prospectivas

En el desarrollo del presente trabajo de tesis se logró preparar y caracterizar químicamente la superficie de un posible modelo de catalizador, Co/SiO₂/Si. Se estudió además su estabilidad térmica y su interacción con O₂. Para completar la caracterización de este sistema sería deseable realizar estudios estructurales precisos, por ejemplo, la fase inicial de formación de las películas sobre Si(100) podría estudiarse mediante difracción de electrones lentos (LEED). El análisis estructural podría completarse utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía de efecto túnel (STM). También, tomando espectros de pérdida de energía utilizando el espectrómetro Auger se puede obtener información de distancia a primeros vecinos a partir de la estructura fina de los espectros de pérdida de energía (EELFS). Esta técnica está siendo ahora desarrollada en el grupo con referencia a los óxidos de molibdeno.

Una vez caracterizada química y estructuralmente la superficie del modelo de catalizador se estaría en condiciones de continuar con el estudio de adsorción de gases de interés catalítico (CO, CO₂, H₂, etc.), a fin de proponer modelos de reacción catalítica.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.P. Seah, D. Briggs, en *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, M.P. Seah, D. Briggs (Eds.), John Wiley and Sons, Chichester, (1983)
- [2] D.R. Kahn, E.E. Petersen, G.A. Somorjai, *J. Catal.*, **34** (1974) 294
- [3] B.A. Sexton, G.A. Somorjai, *J. Catal.*, **46** (1977) 167
- [4] H.P. Bonzel, H.J. Krebs, *Surf. Sci.*, **91** (1980) 499
- [5] C.T. Campbell, M.T. Paffett, *Surf. Sci.*, **139** (1984) 396
- [6] D. W. Goodman, *Surface Science*, **299/300** (1994) 837-848
- [7] C.T. Campbell, *Surf. Sci. Reports*, **27** (1997) 1
- [8] C.R. Henry, *Surf. Sci. Reports*, **31** (1998) 231
- [9] M. Thomas, J.T. Dickinson, H. Poppa, G.M. Pound, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** (1978) 568
- [10] J.E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **28** (1932) 28
- [11] R.J. Hamers, R.M. Tromp, J.E. Demuth, *Phys. Rev. B*, **34** (1986) 5343
- [12] R.J. Hamers, R.M. Tromp, J.E. Demuth, *Surf. Sci.*, **181** (1987) 346
- [13] T. Adachi, T. Ariyasu, *Philosophical Magazine A*, **66** (1992) 405
- [14] C.E. Aumann, J.J. Demiguel, R. Kariotis, M.G. Lagally, *Surf. Sci.*, **275** (1992) 1
- [15] T. Miyazaki, M. Fujita, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4** (1992) 6539
- [16] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, M. Takahashi, *Surf. Sci.*, **164** (1985) 367
- [17] K. L Chopra,., *Thin Film Phenomena*, McGraw Hill, New Nork, (1969)
- [18] K. D. Leaver, B. N. Chapman, *Thin Films*, Eds. S.N. Mott, G.R. Noakes, Wykeham Publications, London, (1971)
- [19] *Handbook of thin film technology*, Eds. L.I. Maissel, R. Glang, Mc Graw-Hill, New York (1970)
- [20] C.Argile, G. E. Rhead, *Surf. Sci. reports*, **10** (1989) 277
- [21] J.A. Nieminen, K. Kaski, *Surf. Sci.*, **185** (1987) L489
- [22] G. A. Somorjai, *Chemistry in two dimensions surfaces*, Cornell University Press, Ithaca, (1981)

-
- [23] M. A. Van Hove, W.H.Weinberg, C.-M. Chan, en: *Low-Energy Electron Diffraction. Experiment, Theory and Surface Structure Determination*. G. Ertl, R. Gomer (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [24] G.Binnig, H.Roher, Ch. Gerber, E.Weibel, *Surf. Sci.*, **131** (1983) L397
- [25] M. De Crescenzi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **5** (1987) 869
- [26] M. De Crescenzi, M. Diociaiuti, L. Lozzi, P. Picozzi, S. Santucci, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 5997
- [27] J. Hölzl, F.K. Schulte, *Work function of metals*, en : Solid State Physics, Springer Tracts Mod. Phys., Vol 85, Springer-Verlag, Berlin, 1979
- [28] G. Bachmann, H. Oechsner, J. Scholtes, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **329** (1987) 195
- [29] A. Benschalom, A. Seidman, N. Croitoru, *Thin Solid Films*, **186** (1990) L55
- [30] K. G. Eyink, B. C. Lamartine, T. W. Haas, *Surf. Sci.*, **21** (1985) 29
- [31] A. P. Janssen, P. Akhter, C. J. Harland, J. A. Venables, *Surf. Sci.*, **93** (1980) 453
- [32] M. Rocca, *Surf. Sci. Reports*, **22** (1995) 1
- [33] J.T. Grant, *Appl. Surf. Sci.*, **13** (1982) 35
- [34] M.P. Seah, W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, **1** (1979) 2
- [35] P. Auger, *J.Phys. Radium*, **6** (1925) 205
- [36] J.J. Lander, *Phys. Rev.*, **91** (1953) 1382
- [37] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, en: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2^{da} Edición, Physical Electronics, Eden Prairie, 1976
- [38] E. Bauer, *Vacuum*, **22** (1973) 539
- [39] C.C. Chang, *Surf. Sci.*, **48** (1975) 9
- [40] M. Tomellini, G.A. Attard, *Surf. Sci. Lett.*, **245** (1991) L179
- [41] Q. G. Zhu, A. D. Zhang, E. D. Williams, R. L. Park, *Surf. Sci.*, **172** (1986) 433
- [42] R. Weissman, K. Müller, *Surf. Sci. Reports*, **1** (1981) 251
- [43] H.H. Madden, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18** (1981) 677
- [44] M. Alonso, F. Soria, *Surf. Sci.*, **178** (1986) 509
- [45] J.T. Yates Jr., T.E. Madey, N.E. Erikson, *Surf. Sci.* **43** (1974) 257
- [46] R. Behrich en *Sputtering by ion bombardment I*, Ed. R. Behrich , Springer-Verlag, Berlin (1981)

-
- [47] H.H. Andersen, H.L. Bay en *Sputtering by ion bombardment I*, Ed. R. Behrich, Springer-Verlag, Berlin (1981)
- [48] G. Carter, M. J. Nobes, *Surf. Interface Anal.*, **19** (1992) 39
- [49] P.C. Zalm, *Surf. Interface Anal.*, **11** (1988) 1
- [50] J. Fine, B. Navinsek, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3** (1985) 1408
- [51] L.Q. Nghi, R. Kelly, *Can. J. Phys.*, **48** (1970) 137
- [52] C.P. Hunt, M.T. Anthony, M.P. Seah, *Surf. Interface Anal.*, **6** (1984) 92
- [53] M. Norell, L. Nyborg, T. Tungberg, I. Olefjord, *Surf. Interface Anal.*, **19** (1992) 71
- [54] A.J. Bevolo, *Surf. Interface Anal.*, **3** (1981) 240
- [55] D.A. Vermilyea, *Acta Met.*, **1** (1953) 282
- [56] R.E. Pawel, *Rev. Sci. Instruments*, **35** (1964) 106
- [57] T. Smith, *Surf. Sci.*, **55** (1976) 601
- [58] S. Hoffmann, en *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, M.P. Seah, D. Briggs (Eds.), John Wiley and Sons, Chichester, (1983), capítulo 4
- [59] P.H. Holloway, G.C. Nelson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16** (1979) 793
- [60] E. Taglauer, W. Heiland, *Appl. Phys. Lett.*, **33** (1978) 950
- [61] S. Hofmann, J.M. Sanz, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **314** (1983) 215
- [62] L. Ming, Z. Qiang-ji, F. Lu, *Vacuum*, **41** (1990) 1680
- [63] I. Bertoti, R. Kelly, M. Mohai, A. Toth, *Surf. Interface Anal.*, **19** (1992) 291
- [64] S. Hofmann, *Appl. Phys.*, **9** (1976) 59
- [65] Bishop H. E., Rivière J.C., *Surf. Sci.*, **17** (1969) 462
- [66] N.J. Taylor, *Surf. Sci.*, **15** (1969) 169
- [67] J.T. Grant, T. W. Haas, *Sur. Sci.*, **23** (1970) 347
- [68] M.C. Yang, K.M. Koliwad, *J. Electrochem.Soc.: Solid State Sci. Technol.*, **122** (1975) 675
- [69] R.C. Henderson, *J. Electrochem.Soc.: Solid State Sci. Technol.*, **119** (1972) 772
- [70] C.C. Chang, *Surf. Sci.*, **23** (1970) 283
- [71] Ishizaka A., Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. Technol.*, **133** (1986) 666
- [72] S.R. Kasi, M. Liehr, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10** (1992) 795
- [73] J.A. Schaefer, F. Stucki, J.A. Anderson, G.J. Lapeyre, W. Göpel, *Surf. Sci.*, **140** (1984) 207

-
- [74] E. Hasselbrink, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99** (1995) 1077
- [75] P. Klimesch, G. Meyer, M. Henzler, *Surf. Sci.*, **137** (1984) 79
- [76] C. J. Wu, E. A. Carter, *Physical Review B - Condensed Matter*, **46** (1992) 4651
- [77] J.A. Schaefer, F. Stucki, D.J. Frankel, W. Göpel, G.J. Lapeyre,
J. Vac. Sci. Technol. B, **2** (1984) 359
- [78] T. Hattori, H. Nohira, Y. Tamura, H. Ogawa, *Japan. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) L638
- [79] N. Shimizu, Y. Tanishiro, K. Kobayashi, K. Takayanagi, K. Yagi,
Ultramicroscopy, **18** (1985) 453
- [80] M. Niwa, H. Iwasaki, Y. Watanabe, I. Sumita, N. Akutsu, Y. Akutsu,
App. Surf. Sci., **60-1** (1992) 39
- [81] Y. Miyamoto, A. Oshiyama, *Physical Review B*, **41** (1990) 12680
- [82] F. Toda, T. Yamada, H. Abe, *Appl. Surf. Sci.*, **60-1** (1992) 729
- [83] H. Yaguchi, K. Fujita, S. Fukatsu, Y. Shiraki, R. Ito, T. Igarashi, T. Hattori,
Surf. Sci., **275** (1992) 395
- [84] E.A. Lewis, E.A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 916
- [85] M. Niwa, K. Okada, R. Sinclair, *Appl. Surf. Sci.*, **100/101** (1996) 425
- [86] A. Cross, J. Derrière F. Salvan, *Surf. Sci.* **110** (1981) 471
- [87] G. Rossi, L. Caliari, I. Abbati, L. Braicovich, I. Lindau, W.E. Spicer,
Surf. Sci. **116** (1982) L202
- [88] F.V. Hillebrecht, M. Ronay, D. Rieger, F.J. Himpsel, *Phys Rev. B*, **34** (1986) 5377
- [89] E.M. Oellig, E.G. Michel, M.C. Asensio, R. Miranda, *Appl. Phys. Lett.*, **50** (1987) 1660
- [90] Y. Ishikawa, T. Shibamoto, I. Nakamichi, *Japan. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) 1148
- [91] M. Niwano, M. Suemitsu, Y. Ishibashi, Y. Takeda, N. Miyamoto,
J. Vacuum Sci. Technol. A, **10** (1992) 3171
- [92] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, M. Ohwada,
J. Appl. Phys., **68** (1990) 1272
- [93] G. F. Cerofolini, G. La Bruna, L. Meda, *Appl. Surf. Sci.*, **93** (1996) 255
- [94] D. Schmeisser, *Surf. Sci.*, **137** (1984) 197
- [95] W. Ranke, Y.R. Xing, *Surf. Sci.*, **157** (1985) 339
- [96] Z. Ying, W. Ho, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1987) 57

-
- [97] E.G. Keim, L. Wolterbee, A. van Silfhout, *Surf. Sci.*, **180** (1987) 565
- [98] K. Uno, A. Namiki, S. Zaima, T. Nakamura, N. Ohtake, *Surf. Sci.*, **193** (1988) 321
- [99] J.R. Engstrom, D.J. Bonser, M.M. Nelson, T. Engel, *Surf. Sci.*, **256** (1991) 317
- [100] J. R. Engstrom, D. J. Bonser, T. Engel, *Surf. Sci.*, **268** (1992) 238
- [101] E. G. Keim, H. Wormeester, *Surf. Sci.*, **260** (1992) 23
- [102] N. Klaus, I.L. Baranow, *Vacuum*, **32** (1982) 319
- [103] B. Carrière, J.P. Deville, *Surf. Sci.*, **80** (1979) 278
- [104] B. Carrière, J.P. Deville, A. El Maachi, *Philosophical Magazine*, **55** (1987) 721
- [105] B. Sefsaf, B., J. P. Deville, *Microsc. Microanal. Microstruct.*, **3** (1992) 15
- [106] J.L. Alay, W. Vandervorst, *Surf. Interface Anal.*, **19** (1992) 313
- [107] P. Légaré, G. Maire, B. Carrière, J. P. Deville, *Surf. Sci.*, **68** (1977) 348
- [108] C. G. Pantano, T. E. Madey, *Appl. Surf. Sci.*, **7** (1981) 115
- [109] S. Thomas, *J. Appl. Phys.*, **45** (1974) 161
- [110] B. Carrière, B. Lang, *Surf. Sci.*, **64** (1977) 209
- [111] L. Calliari, F. Marchetti, *Appl. Surf. Sci.* **59** (1992) 79
- [112] Y.E. Strausser, J.S. Johannessen, *NBS special publication 400-23* (1976) 125
- [113] A.J. de Castro, M. Fernández, J.L. Sacedón, J.V. Anguita, *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 1
- [114] S. Hofmann, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **59** (1992) 15
- [115] A.J. de Castro, M. Fernández, J.L. Sacedón, *Surf. Sci.*, **251/252** (1991) 140
- [116] F. Boscherini, J.J. Joyce, M.W. Ruckman, J.H. Weaver, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 4216
- [117] K.N. Tu, S.S. Lau, J.W. Mayer, *J. Appl. Phys.*, **49** (1978) 4005
- [118] C. Pirri, J.C. Peruchetti, G. Gewinner, J. Derrien, *Surf. Sci.*, **152/153** (1985) 1106
- [119] J. Derrien, *Surf. Sci.* **168** (1986) 171
- [120] C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont, G. Gewinner, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 4108
- [121] J. Derrien, F. Arnaud d'Avitaya, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** (1987) 2111
- [122] N. Cherief, R.C. Cinti, M. De Crescenzi, J. Derrien, T.A. Nguyen Tan, J.Y. Veullien, *Appl. Surf. Sci.* **41-42** (1989) 241
- [123] J. Y. Veullien, T.A. Nguyen Tan, R.C. Cinti, M. De Crescenzi, J. Derrien, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 8015

-
- [124] J. Derrien, M. De Crescenzi, E. Chainet, C. D'Anterrosches, C. Pirri, G. Gewinner, J.C. Peruchetti, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 6681
- [125] F. Arnaud D'Avitaya, S. Delage, E. Rosencher, J. Derrien, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **3** (1985) 770
- [126] E. Chainet, M. De Cescenzi, J. Derrien, T.A. Nguyen Tan, R.C. Cinti, *Surf. Sci.* **168** (1986) 801
- [127] A. Bensaoula, J. Y. Veullien, T.A. Nguyen Tan, *Surf. Sci.* **241** (1991) 425
- [128] G. Rossi, A. Santaniello, P. De Padova, X. Jin, D. Chandesris, *Europhys. Lett.* **11** (1990) 235
- [129] M. H. Juang, H. C. Cheng, *Thin Solid Films*, **216** (1992) 219
- [130] A.E.J. Fischer, W.F.J. Slijkerman, K. Nakagawa, R.J. Smith, J.K. van der Veen, C.W.T. Bulle-Lieuwma, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 3005
- [131] M. H. Juang, H. C. Cheng, *Thin Solid Films*, **215** (1992) 71
- [132] Mahmood, H. Ahmed, C. Jeynes, W.P. Gillin, *Appl. Surf. Sci.*, **59** (1992) 55
- [133] A.E.M.J. Fischer, E. Vlieg, J.F. van der Veen, M. Clausnitzer, G. Materlik, *Phys. Rev. B*, **36** (1987) 4769
- [134] J.M. Gibson, J.C. Bean, J.M. Poate, R.T. Tung, *Appl. Phys. Lett.*, **41** (1982) 818
- [135] S.H. Ko, S.P. Murarka, A.R. Sitaram, *J. Appl. Phys.*, **71** (1992) 5892
- [136] J.Y. Veullien, J. Derrien, P.A. Bados, E. Rosencher, C. D'Anterrosches, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 1448
- [137] C. d'Anterrosches, H.N. Yakupoglu, L.T. Lin, R.W. Fathauer, P. J. Grunthaner, *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1988) 434
- [138] J.M. Gallego, R. Miranda, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, G. Kaindl, *Surf. Sci.* **239** (1990) 203
- [139] H.L. Meyerheim, U. Dobler, A. Puschman, *Phys Rev. B.* **44** (1991) 5738
- [140] C.W. Bulle-Lieuwma, A.H. van Ommen, J. Hornstra, C.N.A.M. Aussems, *J. Appl. Phys.*, **71** (1992) 2211
- [141] W.D. Chen, Y.D. Cui, C.C. Hsu, J. Tao, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 7612
- [142] B.S. Lim, E. Ma, M-A. Nicolet, M. Natan, *J. Appl. Phys.*, **61** (1987) 5027
- [143] J.C. Hensel, A.F.J. Levi, R.T. Tung, J.M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.*, **47** (1985) 151

-
- [144] A. E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.P. Garno, J.M. Gibson,
Appl. Phys. Lett., **50** (1987) 95
- [145] R. Jebasinski, S. Mantl, L. Vescan, Ch. Dieker, *Surf. Sci.*, **53** (1991) 264
- [146] K. Maex, J. Vanhellemont, S. Petersson, A. Lauwers, *Appl. Surf. Sci.*, **53** (1991) 273
- [147] R. W. Fathauer, T. George, W. T. Pike, *J. App. Phys.*, **72** (1992) 1874
- [148] J. Steffen, S. Hofmann, *Surf. Sci.*, **202** (1988) L607
- [149] S. Hofmann, J. Steffen, *Surf. Interface Anal.*, **14** (1989) 59
- [150] C. Jansson, P. Morgan, *Surf. Sci.*, **233** (1990) 84
- [151] C. Palacio, H.J. Mathieu, *Surf. Sci.*, **16** (1990) 178
- [152] N.S. McIntyre, M.G. Cook, *Analytical Chemistry*, **47** (1975) 2208
- [153] J.G. van Ommen, W.J. Bolink, J. Prasad, P. Mars, *J. Catal.*, **38** (1975) 120
- [154] M.E. Dry, T. Shingles, L.J. Boshoff, G.J. Ousthuizen, *J. Catal.*, **15** (1969) 190
- [155] R. Forman, *Appl. Surf. Sci.*, **2** (1979) 258
- [156] G. Pirug, G. Brodén, H.P. Bonzel, *Surf. Sci.*, **94** (1980) 323
- [157] E. Schwartz, K.H. Ernst, C. Gonser-Buntrock, M. Neuber, y K. Christmann,
Vacuum, **41** (1990) 180
- [158] P.C. Görts, B.H.P. Dorren, F.H.P.M. Habraken, *Surf. Sci.*, **287/288** (1993) 255
- [159] R. Koch, E. Shwartz, K. Schmidt, B. Burg, K. Christmann, K.H. Rieder,
Phys. Rev. Lett., **71** (1993) 1047
- [160] A. Bogen, J. Küppers, *Surf. Sci.*, **134** (1983) 223
- [161] T. Matsuyama, A. Ignatiev, *Surf. Sci.*, **102** (1981) 18
- [162] M. E. Bridge, R. M. Lambert, *Surf. Sci.*, **82** (1979) 413
- [163] H.J. Freund, G. Hohlneicher, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **83** (1979) 100
- [164] M. Getzlaff, J. Bansmann, G. Schönhense,
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **77** (1996) 197
- [165] A. Atrei, U. Bardi, G. Rovida, M. Torrini, E. Zanazzi, M. Maglietta,
J. Vac. Sci. Technol. A, **5** (1987) 1006
- [166] A. Atrei, U. Bardi, G. Rovida, M. Torrini, E. Zanazzi, M. Maglietta,
Surf. Sci., **189/190** (1987) 459
- [167] B. Klingenberg, F. Grellner, D. Borgmann, G. Wedler, *Surf. Sci.*, **296** (1993) 374

-
- [168] F. Grellner, B. Klingenberg, D. Borgmann, G. Wedler, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **71** (1995) 107
- [169] C.R. Brundle, T.J. Chuang, D.W. Rice, *Surf. Sci.*, **60** (1976) 286
- [170] R.B. Moyes, M.W. Roberts, *J. Catal.*, **49** (1977) 216
- [171] G.R. Castro, J.E. Hulse, J. Küppers, A.R. González-Elipe, *Surf. Sci.*, **117** (1982) 621
- [172] G.R. Castro, J. Küppers, *Surf. Sci.*, **123** (1982) 456
- [173] N.L. Wang, U. Kaiser, O. Ganschow, L. Wiedmann, A. Benninghoven, *Surf. Sci.*, **124** (1983) 51
- [174] G.C. Gazzadi, A. Borghi, A. di Bona, S. Valeri, *Surf. Sci.*, **402-404** (1998) 632
- [175] L. Smardz, U. Kobler, W. Zinn, *J. App. Phys.*, **71** (1992) 5199
- [176] K. Wandelt, *Surf. Sci. Rep.*, **2** (1982) 1
- [177] P.H. Holloway, J.B. Hudson, *Surf. Sci.*, **43** (1974) 123
- [178] R.T. Bayard, D.A. Alpert, *Rev. Sci. Instrum.*, **21** (1950) 571
- [179] C.A. Mc Dowell, *Mass Spectrometry*, Mc Graw-Hill, New York, 1963
- [180] J.W.T. Ridgeway, D. Haneman, *Surf. Sci.*, **24** (1971) 451
- [181] J.M. Heras, *Comunicación privada*
- [182] J.G. Miller, D.I. Bolef, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 5815
- [183] J. Onsgaard, W. Huang, E. Taglauer, *Surf. Interface, Anal.*, **9** (1986) 119
- [184] R. Glang, *Vacuum evaporation en Handbook of thin film technology*, Eds. L.I. Maissel, R. Glang, Mc Graw-Hill, New York (1970), capítulo 1
- [185] J.E.T. Andersen, *Surf. Sci.*, **243** (1991) 337
- [186] X. Wallart, H.S. Zeng, J.P. Nys, G. Dalmai, *Appl. Surf. Sci.*, **56-58** (1992) 427
- [187] C. Chemelli, D. D'Angelo, G. Girardi, S. Pizzini, *Appl. Surf. Sci.*, **68** (1993) 173
- [188] K. Rührschopf, D. Borgmann, G. Wedler, *Thin Solid Films*, **280** (1996) 171
- [189] T.H. Di Stefano, D.E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, **27** (1971) 1560
- [190] J.E. Rowe, H. Ibach, H. Froitzheim, *Surf. Sci.*, **48** (1975) 44
- [191] E. Fogarassy, C. Fuchs, A. Slaoui, J.P. Stoquert, *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 664
- [192] L. Calliari, M. Dapor, L. Gonzo, F. Marchetti, *Role of core level ionization in the electron induced dissociation of silicon dioxide*, en: *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET IV*, Ed. G. Betz, P. Varga, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1990

-
- [193] K. Hauffe, en *Oxidation of metals*, Plenum Press, New York, 1965
- [194] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73^{ra} Edición, 1992-1993
- [195] C.R. Brundle, J.Q. Broughton, en : *The chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, Ed. D.A. King, D.P. Woodruff, Elsevier, Amsterdam, 1990 Vol. 3A, capítulo 3
- [196] J.M. Heras, *Acta Cient. Venezolana*, **31** (1980) 308
- [197] International Critical Tables, MacGraw-Hill, New York, 1929, Vol VI, 54

Q.M.N.
Guillermo Baritez



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P

DEPOSICION.....
A.....
Fecha *11-08-03*.....
Inv. #..... Inv..... # *S.7049*

