



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

INTEC- CONICET

**Tesis para obtener el grado Académico de
DOCTOR EN QUIMICA**

**“Reacciones Químicas inducidas por bombardeo
iónico: N_2^+ en Cu(001)”**

Por **Lucila Josefina Cristina**

Director: Dr. Julio Ferrón

Co-director: Dra. Edith Goldberg

2010

*Este trabajo está dedicado a mis padres,
Ricardo y Stella, y mis hermanos
Ramiro, Lucas y Leandro.*

Índice

<i>Lista de figuras</i>	5
<i>Lista de tablas</i>	13
<i>Resumen</i>	14
Capítulo 1	
<i>Introducción</i>	17
<i>Referencias</i>	30
Capítulo 2	
<i>Técnicas Experimentales</i>	
<i>Introducción</i>	35
2.1. <i>Espectroscopia de Electrones Auger (AES)</i>	
2.1.1. <i>Introducción</i>	37
2.1.2. <i>Proceso de emisión de electrones Auger</i>	39
2.1.3. <i>Energía Auger en átomos</i>	41
2.1.4. <i>Energía Auger en sólidos</i>	43
2.2. <i>Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos X (XPS)</i>	
2.2.1. <i>Introducción</i>	47
2.2.2. <i>Proceso de Fotoemisión en sólidos</i>	49
2.2.3. <i>Identificación de elementos y energía de enlace</i>	51
2.2.4. <i>Corrimientos químicos</i>	53
2.3. <i>Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos ultravioleta (UPS)</i> <i>y resuelta en ángulo (ARUPS)</i>	
2.3.1 <i>Introducción</i>	57

2.3.2. <i>Proceso de fotoionización en sólidos</i>	58
2.3.3. <i>Fotoemisión UV resuelta en ángulo</i>	63
2.4. <i>Espectroscopia de iones dispersados y de átomos emitidos (ISS y DRS)</i>	
2.4.1 <i>Introducción</i>	70
2.4.2 <i>Caracterización de masas - Modelo de colisión</i>	72
2.4.3. <i>Caracterización de la estructura atómica mediante ISS</i>	76
2.4.3.a. <i>Potenciales de interacción</i>	77
2.4.3.b. <i>Efectos de sombra y enfoque</i>	78
2.4.3.c. <i>Expresión para el Cono de sombra y de bloqueo</i>	82
2.4.3.d. <i>Regiones de sombra y de bloqueo</i>	87
2.4.4. <i>Caracterización de la estructura atómica mediante DRS</i>	89
2.4.4.a. <i>Variación con el ángulo de incidencia y azimutal</i>	89
2.4.5. <i>Caracterización de la transferencia de carga mediante ISS-TOF</i>	92
<i>Referencias</i>	94

Capítulo 3

Detalles Experimentales

<i>Introducción</i>	97
3.1. <i>Equipos experimentales</i>	98
3.1.1. <i>Equipo experimental para mediciones Auger</i>	98
3.1.1.a. <i>Cámara de UHV</i>	100
3.1.1.b. <i>Cañón de electrones</i>	101
3.1.1.c. <i>Cañón de iones</i>	102
3.1.1.d. <i>Analizador de energías de los electrones (CMA)</i>	104
3.1.1.e. <i>Detector - Multiplicador de electrones (CEM)</i>	105
3.1.2. <i>Equipo experimental para mediciones de XPS, ISS y ARUPS</i>	108
3.1.2.a. <i>Cámara de UHV</i>	108
3.1.2.b. <i>Cañón de electrones</i>	110
3.1.2.c. <i>Cañón de iones</i>	112
3.1.2.d. <i>Fuente de rayos X</i>	115
3.1.2.e. <i>Fuente de rayos UV</i>	116
3.1.2.f. <i>Sistema de lentes</i>	118

3.1.2.g. <i>Analizador de energías Hemisférico (HSA)</i>	121
3.1.2.h. <i>Mecanismo de Slit-Orbit</i>	124
3.1.2.i. <i>Detector – Multiplicador de electrones o Channeltron</i>	125
3.2. <i>Método experimental</i>	130
3.2.1. <i>Preparación del sustrato de Cu(001)</i>	130
3.2.2. <i>Limpieza del cristal de Cu(001) en UHV</i>	130
3.2.3. <i>Implantación de nitrógeno</i>	131
3.2.4. <i>Adquisición de espectros Auger</i>	132
3.2.5. <i>Adquisición de espectros mediante XPS</i>	134
3.2.6. <i>Adquisición de espectros mediante ISS</i>	136
3.2.7. <i>Adquisición de espectros mediante ARUPS</i>	137
3.2.8. <i>Condiciones para el decapado iónico</i>	137
<i>Referencias</i>	139

Capítulo 4

Difusión activada térmicamente de nitrógeno implantado en Cu(001)

<i>Introducción</i>	142
4. <i>Resultados y Discusión</i>	143
4.1. <i>Dependencia con la energía del ión N₂⁺</i>	143
4.2. <i>Dependencia con la temperatura del sustrato</i>	148
4.3. <i>Difusión no isotrópica de N en Cu(001)</i>	150
<i>Conclusiones</i>	159
<i>Referencias</i>	160

Capítulo 5

Caracterización del estado químico

<i>Introducción</i>	162
5. <i>Resultados y Discusión</i>	163
5.1. <i>Estudio del estado químico de N y Cu</i>	163
5.2. <i>Cálculo de la energía de enlace</i>	169
<i>Conclusiones</i>	177

<i>Referencias</i>	178
Capítulo 6	
<i>Caracterización Cristalográfica</i>	
<i>Introducción</i>	180
<i>6. Resultados y Discusión</i>	181
<i>6.1. Dependencia con el ángulo azimutal</i>	181
<i>6.1.a. Cristal de Cu(001) puro</i>	183
<i>6.1.b. Sistema N/Cu(001)</i>	188
<i>6.2. Posición del N en la superficie de Cu(001)</i>	197
<i>6.3. Cálculo de la altura del N con DFT</i>	209
<i>Conclusiones</i>	211
<i>Referencias</i>	212
Capítulo 7	
<i>Estructura Electrónica</i>	
<i>Introducción</i>	214
<i>7. Resultados y Discusión</i>	215
<i>7.1. Estudio de la densidad de estados totales (DOS) del sistema N/Cu(001) mediante XPS-VB</i>	215
<i>7.2. Caracterización del sistema N/Cu(001) mediante ARUPS - Estructuras de bandas</i>	218
<i>7.2.a. Estructuras de bandas de Cu(001)</i>	218
<i>7.1.b. Estructuras de bandas del sistema N/Cu(001)</i>	224
<i>Conclusiones</i>	231
<i>Referencias</i>	232
Capítulo 8	
<i>Conclusiones</i>	234
<i>Trabajos Futuros</i>	237
<i>Glosario</i>	239
<i>Agradecimientos</i>	243

Lista de figuras

- Figura 1.1:** (a) Patrón de difracción LEED (1x1) de la superficie limpia de Cu(001), a 220 eV de energía primaria. (b) Patrón de difracción LEED c(2x2) de la superficie de Cu(001) bombardeada con iones nitrógeno N_2^+ y recocida a 400°C, a 220 eV de energía primaria. 20
- Figura 1.2:** Imagen de STM (100x100 nm) de la superficie de Cu(001) bombardeada con N_2^+ a 500 eV y recocida a 400 °C, utilizando 2500 mV de voltaje y 0.6 nA de corriente. 22
- Figura 1.3:** Esquema de dos posibles celdas unidad (líneas sólidas y punteadas) de la estructura de Cu_3N . 24
- Figura 2.1:** Dependencia del camino libre medio inelástico (λ) de los electrones con la energía. 38
- Figura 2.2:** Esquema de los procesos de excitación y desexcitación. 40
- Figura 2.3** Esquema de niveles para una transición KLL. 43
- Figura 2.4:** Esquema de niveles para transiciones que involucran electrones de la banda de valencia de ancho ζ . 45
- Figura 2.5:** Proceso de fotoemisión. 50
- Figura 2.6:** Diagrama esquemático de los procesos de fotoexcitación y análisis. Ilustra el hecho de que la densidad de estados iniciales se refleja en la distribución de energía de los fotoelectrones emitidos. E_{kin} es la energía cinética respecto del nivel de vacío E_V ; E_B es la energía de ligadura respecto del nivel de Fermi E_F ; Φ es la función de trabajo; V_R es el potencial de retardo (rampa del analizador) y los índices M y A denotan a la muestra y al analizador respectivamente. 60

- Figura 2.7:** Definición de los ángulos θ y ϕ que determinan la dirección de emisión de los fotoelectrones en ARUPS, y los vectores de onda del fotón incidente ($h\nu$) y el fotoelectrón emitido (e^-). 67
- Figura 2.8:** Conservación de la componente paralela a la superficie del vector de onda k_{\parallel} para la transmisión del electrón emitido a través de la superficie. 69
- Figura 2.9:** Diagrama esquemático de una colisión entre dos partículas, en el sistema de laboratorio. 73
- Figura 2.10:** Esquema de la dispersión de un proyectil atómico en la superficie de un cristal. En el proceso también se pueden emitir átomos de la superficie. 74
- Figura 2.11:** Esquema de dispersión de un proyectil por la superficie de un cristal. Se indica el ángulo de incidencia θ ; el ángulo azimutal ϕ ; y el ángulo de dispersión (o detección) δ . n corresponde a la dirección normal a la superficie. 76
- Figura 2.12:** Esquema representativo de las trayectorias de un haz de iones incidiendo sobre una fila de átomos, para dos ángulos de incidencia distintos **(a)** y **(b)**. 79
- Figura 2.13:** Condición de enfoque, caracterizada por el ángulo de incidencia crítico θ_c . 80
- Figura 2.14:** Esquema de un cono de bloqueo formado por la colisión de un haz divergente. El ángulo crítico ψ_c corresponde al ángulo mínimo que se debe mover el detector para medir la señal proveniente de la segunda capa. 82
- Figura 2.15:** Esquema de las asíntotas de una trayectoria de un haz incidente paralelo para una colisión con parámetro de impacto p_1 . X e Y representan las coordenadas de la asíntota saliente, tomando como origen de coordenadas la posición del átomo blanco. 83
- Figura 2.16:** Esquema de las asíntotas de una trayectoria de un haz divergente desde una distancia d del blanco, para una colisión con parámetro de impacto p_1 . 85
- Figura 2.17:** Esquema de la condición de incidencia para la emisión de un DR en un ángulo δ . 90

Figura 2.18: Esquema de la condición de incidencia para la emisión de un SR en un ángulo δ .	91
Figura 3.1: Esquema de la parte superior de la cámara de UHV del equipo AES y los elementos que la componen.	99
Figura 3.2: Espectrómetro Auger utilizado. Laboratorio de Física de Superficies e Interfaces de INTEC (UNL-CONICET).	100
Figura 3.3: Fotografía de dos detectores multiplicadores de electrones modelo <i>Channeltron</i> 4800, con abertura circular (<i>Galileo Electro-Optics Corporation</i>) y rectangular (<i>Burle Industries Inc.</i>).	106
Figura 3.4: Espectrómetro SPECS PHOIBOS utilizado. Laboratorio del Centro Nacional de Catálisis CENACA (FIQ-UNL-CONICET).	110
Figura 3.5: Fuente de electrones EQ 22/35 del espectrómetro SPECS PHOIBOS.	111
Figura 3.6: Fuente de rayos X, RX-50 del equipo multitécnica SPECS PHOIBOS.	116
Figura 3.7: Fuente de rayos UV, UVS 10/35 del equipo multitécnica SPECS-PHOIBOS.	117
Figura 3.8: Sistema de lentes y componentes principales del analizador de energía electrostático hemisférico de 180° (PHOIBOS-HSA).	120
Figura 3.9: Analizador hemisférico del equipo multitécnica SPECS PHOIBOS.	123
Figura 3.10: (a) Espectro Auger correspondiente a una muestra de Cu(001) limpia obtenido mediante el analizador cilíndrico de paso simple del PHI SAM 590A y (b) obtenido mediante el analizador hemisférico SPECS PHOIBOS.	133
Figura 3.11: Espectros de XPS correspondiente a una muestra de Cu(001) con nitrógeno implantado, empleando el ánodo de $AlK\alpha$ (a) y de $MgK\alpha$ (b).	135
Figura 4.1: Evolución de la cantidad de nitrógeno en la superficie de Cu(001) para diferentes energías de bombardeo del ión N_2^+ .	144
Figura 4.2: (a) Distribución en profundidad de nitrógeno $N(x)$ de acuerdo a las simulaciones del SRIM. (b) Intensidad Auger correspondiente a estas distribuciones obtenida a partir de la expresión 4.1 y $N(x)$	

- utilizando λ como parámetro de ajuste, comparada con los resultados experimentales. 146
- Figura 4.3:** (a) Evolución de la cantidad de N en la superficie de Cu(001) en función del tiempo de calentamiento para diferentes temperaturas del sustrato (0.5 keV) y (b) para diferentes energías de implantación (400°C). 149
- Figura 4.4:** Distribución en profundidad atómica MC obtenida a través de una difusión isotrópica para dos energías de N_2^+ (5 keV (a), 0.5 keV (c)), y 400°C de temperatura de calentamiento. Simulación de la evolución de la señal Auger en función del tiempo de calentamiento a 400°C comparada con la experimental (5 keV (b), 0.5 keV (d)). 152
- Figura 4.5:** Bombardeo con N_2^+ a 500 eV sobre Cu(001) (panel izquierdo), calentamiento a 400 °C (panel central) y decapado iónico para un par de puntos del calentamiento comparados con los resultados de la simulación MC con difusión isotrópica (panel derecho). 154
- Figura 4.6:** Idem Figura 4.5 para N_2^+ bombardeado a 5 keV. Notar que la escala y cambia entre el panel izquierdo, central y el derecho. 155
- Figura 4.7:** Distribución en profundidad obtenida a partir de KMC comenzando con la distribución inicial del SRIM para dos tiempos diferentes ($t_0 > 0$ (a) y $t_1 > t_0$ (b)). Se consideran probabilidades para la difusión isotrópica (0.5/0.5) y probabilidades de difusión preferencial hacia la superficie desde 0.51/0.49 a 0.55/0.45. 157
- Figura 5.1:** Espectro de XPS correspondiente a una muestra de Cu(001) con nitrógeno implantado N_2^+ a 500 eV de energía primaria. 163
- Figura 5.2:** (a) Evolución de la BE del N 1s en función del tiempo de recocido y (b) en función de la cantidad de N, para 500 eV de N_2^+ calentado a 400 °C. La evolución de la cantidad de N en la superficie de Cu(001) se incluye también en el panel izquierdo (a). 165
- Figura 5.3:** Representación esquemática del *slab* utilizado para simular la superficie de Cu(001) puro. Cada capa atómica contiene 4 átomos de Cu. 171
- Figura 5.4:** Representación esquemática del *slab* utilizado para simular la superficie del sistema N/Cu(001) con N en simetría c(2x2). 172
- Figura 5.5:** Resultados de la BE del estado interno N 1s obtenidos mediante el cálculo DFT para diferentes configuraciones del N en Cu(001). 173

- Figura 5.6:** (a) Evolución de la BE del N 1s obtenida mediante el cálculo DTF, en función de la posición de relajación y (b) obtenida a través de mediciones de XPS, en función del tiempo de calentamiento a 400 °C para 500 eV de N₂⁺. 175
- Figura 6.1:** Espectro completo de ISS medido sobre una superficie de Cu(001) bombardeada con N₂⁺ a 500 eV. Proyectiles He⁺ (2 keV) dispersados por los átomos N de la primera capa, He⁺-N (inset), y por los átomos de Cu, He⁺-Cu. 182
- Figura 6.2:** Barrido azimutal. Intensidad de He⁺-Cu en función del ángulo azimutal ϕ , para un ángulo de incidencia fijo ($\theta = 5^\circ$) sobre la superficie de Cu(001) limpia. 184
- Figura 6.3:** Vista superior de la superficie de Cu(001) puro. Las flechas indican las direcciones azimutales principales. El rombo con 4 átomos de Cu representa la celda primitiva. 185
- Figura 6.4:** Regiones de sombra calculadas usando la geometría de la superficie de Cu(001) puro, para 2 keV de He⁺ dispersados en los átomos de Cu de la primera capa. 187
- Figura 6.5:** (a) Barrido azimutal ISS para He⁺ a 2 keV dispersado por los átomos de Cu en Cu(001) limpio y en N/Cu(001). (b) Barrido azimutal ISS para He⁺ a 2 keV dispersado por los átomos de N en N/Cu(001). 189
- Figura 6.6:** Regiones de sombra calculadas para la superficie de Cu(100)-c(2x2)-N, ($Z_N = 0 \text{ \AA}$) para 2 keV de He⁺ dispersados por los átomos de Cu1a. En verde se dibujan las regiones de sombra generadas por los átomos de Cu1a, en rojo las generadas por los Cu1b y en azul las correspondientes a los átomos de N. 191
- Figura 6.7:** Regiones de sombra calculadas para la superficie de Cu(100)-c(2x2)-N, ($Z_N = 0 \text{ \AA}$) para 2 keV de He⁺ dispersados en átomos de Cu1b. En verdes se dibujan las regiones de sombra generadas por los átomos de Cu1b, en rojo las generadas por los Cu1a y en azul las correspondientes a los átomos de N. 192
- Figura 6.8:** (a) Vista superior de la superficie de Cu(001)-c(2x2)-N. (b) Vista superior de la superficie de Cu(001)-c(1x1)-N. Las flechas indican las direcciones azimutales principales y el cuadrado la celda unidad de una red *fcc*. 193

- Figura 6.9:** Regiones de sombra calculadas usando la geometría de la superficie de Cu(100)-c(2x2)-N, con $Z_N = 0$ para 2 keV de He^+ dispersados en átomos de N. En color verde se dibujan las regiones de sombra generadas por los átomos de Cu y en azul las correspondientes a los átomos de N de la primer capa. 194
- Figura 6.10:** Regiones de sombra calculadas usando la geometría de la superficie de Cu(100)-c(1x1)-N ($Z_N = 0 \text{ \AA}$) para 2 keV de He^+ dispersados en átomos de N. En color verde se dibujan las regiones de sombra generadas por los átomos de Cu y en azul las correspondientes a los átomos de N de la primer capa. 195
- Figura 6.11:** Comparación entre el barrido de incidencia ISS experimental para 2 keV de He^+ dispersado por los átomos de Cu en Cu(001) puro **(a)** y el correspondiente calculado con el método de *hitting probability* **(b)**, a lo largo de diferentes direcciones azimutales. 199
- Figura 6.12:** **(a)** Barrido de incidencia ISS para 2 keV de He^+ dispersado por los átomos de Cu en Cu(001) puro y con nitrógeno, a lo largo de la dirección azimutal [100] y **(b)** por los átomos de N en N/Cu(001), a lo largo de diferentes direcciones azimutales. 201
- Figura 6.13:** Regiones de sombra calculadas usando la geometría de la superficie de Cu(100)-c(2x2)-N ($Z_N = 0.35 \text{ \AA}$) para 2 keV de He^+ dispersados por átomos de N. En color verde se dibujan las regiones de sombra generadas por los átomos de Cu y en azul las correspondientes a los átomos de N. 203
- Figura 6.14:** Representación esquemática del modelo de “*rumpling*” propuesto por Hoeft et.al. Vista lateral (izquierda) y vista superior (derecha). 205
- Figura 6.15:** Regiones de sombra calculadas usando la geometría de la superficie de Cu(100)-c(2x2)-N, con “*rumpling*” para 2 keV de He^+ dispersados en átomos de N. En color azul se dibujan las regiones de sombra generadas por los átomos de N, en amarillo las generadas por los Cu1a y en verde las correspondientes a Cu1b. 206
- Figura 6.16:** Regiones de sombra calculadas usando la geometría de la superficie de Cu(100)-c(2x2)-N, con “*rumpling*” para 2 keV de He^+ dispersados en átomos de Cu. En verde se dibujan las regiones generadas por los átomos de Cu1a, en rojo las generadas por los Cu1b y en azul las correspondientes a los átomos de N. 208

- Figura 6.17:** Regiones de sombra calculadas usando la geometría de la superficie de Cu(100)-c(2x2)-N, con “*rumpling*” para 2 keV de He⁺ dispersados en átomos de Cu. En verde se dibujan las regiones generadas por los átomos de Cu1b, en rojo las de Cu1a y en azul las correspondientes a los átomos de N. 208
- Figure 6.18:** Evolución de la energía total en función de la relajación de los átomos de N y los de Cu de la primera capa. 210
- Figura 7.1:** (a) Espectro de XPS-VB de Cu(001) puro invertido y el de UPS obtenido por Tibbetts et. al. (b) Curva de diferencia entre el espectro de XPS-VB del sistema N/Cu(001) menos el espectro de XPS-VB de Cu(001) limpio y la correspondiente obtenida por Tibbetts et. al. mediante UPS. 216
- Figura 7.2:** Curvas de fotoemisión UV resuelta en ángulo, medidas con una energía del fotón de 21.22 eV sobre la superficie limpia de Cu(001) a diferentes ángulos de detección, para dos direcciones azimutales, [100] (a) y [110] (b). 220
- Figura 7.3:** Bandas de emisión electrónicas de la superficie limpia de Cu(001) a lo largo de dos direcciones azimutales, [100] (a) y [110] (b). En (a) se incluyen los resultados experimentales del trabajo de Heimann et. al. 221
- Figura 7.4:** Primera zona de Brillouin de una red *fcc*. Se etiquetan las líneas y puntos de alta simetría. 222
- Figura 7.5:** Estructura de bandas de energía calculadas del cobre *bulk* a lo largo de líneas de alta simetría seleccionadas. 222
- Figura 7.6:** Curvas de fotoemisión UV resuelta en ángulo medidas a diferentes ángulos de detección θ en la dirección [100], con una energía del fotón de 21.22 eV. Superficie limpia de Cu(001) (a) y del sistema N/Cu(001) a 300°C (b). 223
- Figura 7.7:** Curvas de fotoemisión UV resuelta en ángulo, medidas a diferentes ángulos de detección θ , en la dirección [110] con una energía del fotón de 21.22 eV. Superficie limpia de Cu(001) (a) y del sistema N/Cu(001) a 300 °C (b). 225
- Figura 7.8:** Dispersión de las bandas de estados de superficie o volumen de la superficie limpia de Cu(001) (a) y de la superficie del sistema N/Cu(001) a 300 °C (b), a lo largo de la dirección azimutal [100]. 226

Figura 7.9: Dispersión de las bandas de estados de superficie o volumen de la superficie limpia de Cu(001) **(a)**, y de la superficie del sistema N/Cu(001) a 300 °C **(b)**, a lo largo de la dirección azimutal [110]. 227

Figura 7.10: (a) Variación del espectro de fotoemisión de Cu(001) a medida que se implanta nitrógeno N_2^+ , adquirido a $\theta = 23.3^\circ$ y $\phi = 45^\circ$. **(b)** Variación de la BE del pico de emisión A en función del tiempo de implantación de N_2^+ . 228

Figura 7.11: (a) Variación del espectro de fotoemisión de N/Cu(001) a medida que se calienta el sistema desde 150°C a 400°C, adquirido a $\theta = 23.3^\circ$ y $\phi = 45^\circ$. **(b)** Variación de la BE del pico A en función del tiempo de calentamiento. 229

Lista de tablas

Tabla 2.1: Técnicas más comunes de análisis de superficies, de acuerdo a la radiación incidente y analizada.	36
Tabla 2.2: Comparación de energías Auger para distintos elementos entre la fórmula propuesta por Chung y Jenkins y valores experimentales.	42
Tabla 3.1: Modos del sistema de lentes.	119

Resumen

El Nitruro de cobre (Cu_3N) es un semiconductor de alta resistividad y baja reflectividad, y ha sido ampliamente estudiado debido a su potencial aplicación en el desarrollo de dispositivos ópticos de grabación única (WORM, *write-once optical recording media*) y en litografía inducida electrónicamente. Esto es posible puesto que el Cu_3N se descompone en N_2 y Cu a una temperatura relativamente baja o por irradiación con electrones. La formación de *films* de nitruros de cobre es, por otra parte, de gran importancia en la generación de nano-estructuras auto-organizadas para su uso en almacenamiento magnético. Así, la optimización de nuevas técnicas de preparación, los procesos de síntesis y el análisis de estos materiales son un desafío importante.

En el presente trabajo de tesis se analizan los diferentes parámetros que intervienen en los mecanismos de formación de compuestos de N-Cu en $\text{Cu}(001)$ por implantación iónica y posterior recocido. Se estudia la dependencia con la energía de bombardeo del ión N_2^+ , la temperatura y tiempo de calentamiento del sustrato. Se siguen estos procesos con diferentes técnicas de análisis de superficies. Así, se combina el análisis por espectroscopia de electrones Auger (AES) de la evolución de muestras implantadas a diferentes energías y recocidas a diferentes temperaturas, con el análisis en profundidad por decapado iónico para caracterizar la difusión activada térmicamente de nitrógeno en $\text{Cu}(001)$. Se comparan los perfiles de profundidad experimentales

y la evolución térmica AES con simulaciones de Monte Carlo del tipo cinético (KMC), para identificar los mecanismos de difusión térmica.

La fotoemisión de electrones excitados por rayos X (XPS) se utiliza para determinar la composición de la muestra y caracterizar las variaciones en el estado químico del nitrógeno implantado en la matriz de Cu(001) con la temperatura de recocido. Para obtener apoyo teórico al modelo propuesto, que explica la evolución de la energía de enlace (BE) del estado interno del N 1s en el *film* de Cu_xN con la temperatura, se realizan cálculos del sistema N/Cu(001) utilizando el método de funcional densidad (DFT). Estos cálculos se realizan para diferentes configuraciones empleando el programa Wien2k.

La estructura cristalina de la superficie pura de Cu(001) y del sistema N/Cu(001) formado se caracteriza mediante la espectroscopia de iones dispersados (ISS), en función del ángulo azimutal. A partir del análisis de las intensidades de los proyectiles dispersados en los átomos de la superficie en función del ángulo polar, y la comparación de estas intensidades con cálculos de las regiones de sombra y bloqueo, se determina la altura de los átomos de N sobre el plano de la superficie de Cu(001). Cálculos de la posición de equilibrio del N en el sistema N/Cu(001), basados en el método de funcional densidad, dan resultados en acuerdo con los experimentales.

Finalmente, mediante mediciones de XPS de la banda de valencia y fotoemisión ultravioleta resuelta en ángulo (ARUPS) se caracteriza la estructura electrónica del *film* de Cu_xN formado. Se obtiene la evolución de la densidad de estados totales (DOS) en la formación de la nueva estructura, y la estructura de bandas del material, para diferentes direcciones en la primera zona de Brillouin. Se determina la transición metal-semiconductor para las direcciones azimutales estudiadas.

Capítulo 1

Introducción

Capítulo 1

Introducción

El estudio y desarrollo de nuevos materiales es una de las áreas de investigación más dinámicas en la actualidad. Existen inmensas expectativas generadas por la creación de nuevas técnicas de preparación y análisis de materiales. Esto conlleva la posibilidad de desarrollar nuevos materiales de muy alto valor agregado, con el consiguiente impacto sobre las actividades de I+D de cualquier país. En general, estos materiales presentan estructuras que no se dan en la naturaleza, pudiendo existir sólo merced a limitaciones cinéticas que les impiden alcanzar su estado de mínima energía. Es por ello que, a la hora de obtener las propiedades esperadas de antemano, resulta clave ejercer un estricto control sobre la estructura atómica de dichos materiales. Esto requiere de una caracterización exhaustiva de todos los parámetros que influyen en el proceso de crecimiento.

Un ejemplo paradigmático de la ciencia de superficies lo constituye la magnetorresistencia gigante (GMR). La misma fue observada por primera vez en multicapas metálicas [1] como un fenómeno intrínseco de física básica, sin

embargo en menos de 10 años se produjeron los primeros productos comerciales en el mercado. La GMR se logra por el acople entre capas de material magnético separada por espaciadores no magnéticos. Estas separaciones son del orden de algunas capas atómicas, por lo que los parámetros de crecimiento requieren de un control exhaustivo.

En la actualidad, la fabricación en forma controlada de estructuras en escala nanométrica es un desafío importante [2]. Los procesos de litografía, comunes en el desarrollo de estructuras de nivel microscópico, pierden su capacidad en el rango nanométrico. Así, los procesos en los que se deposita actualmente la esperanza de desarrollo son los conocidos como *bottom up*, es decir procesos en los cuales se avanza de lo más pequeño a lo más grande. Dentro de estos procesos, las estructuras más prometedoras son las conocidas como auto-organizadas. Estas estructuras son las que naturalmente adquieren arreglos ordenados a nivel atómico o molecular. Las más conocidas son los cristales y el ejemplo más extendido lo constituyen las moléculas orgánicas organizadas en estructuras, por ejemplo las células. Éste es uno de los motivos del espectacular desarrollo actual del crecimiento de películas delgadas basadas en moléculas orgánicas [3].

En el espectro inorgánico, ejemplos de este tipo de materiales son los compuestos de N-Cu. El sistema N-Cu ha sido ampliamente estudiado durante los últimos años desde diferentes puntos de vista. En primer lugar, la adsorción de nitrógeno sobre la superficie de un cristal de Cu(100), a alta temperatura, produce un patrón de islas cuadradas de nano-capas auto-ensambladas [4]. El material formado puede ser usado como plantilla para el desarrollo de arreglos ordenados de materiales tanto inorgánicos [2,5-8] como orgánicos [9,10]. Por otra parte, las películas delgadas (*films*) de nitruro de cobre (Cu_3N) han recibido una importante atención debido a sus potenciales aplicaciones en las

industrias de grabación y electrónica. La fácil descomposición del compuesto de Cu_3N en Cu y N_2 , a temperaturas relativamente bajas, presenta posibles aplicaciones en las reacciones de metalización para producir, por ejemplo, líneas de cobre microscópicas o dispositivos ópticos de grabación única (WORM del inglés, *Write-once Optical Recording Media*) [11-13]. Además, el nitruro de cobre es un interesante candidato para ser usado como barrera aislante en junturas túnel magnéticas [14]. Este material, el cual posee un *band-gap* mucho menor que las barreras aislantes clásicas como el Al_2O_3 y el MgO , permite la fabricación de junturas túnel magnéticas de baja resistencia para ser utilizadas en memorias magnéticas de acceso aleatorio permanente.

La técnica de difracción de electrones de baja energía (LEED del inglés, *Low Energy Electron Diffraction*) permite obtener información directa sobre la estructura atómica de la superficie de un cristal. A partir del patrón de difracción observado es posible deducir la estructura del cristal que lo produce. Así, mediante esta técnica se obtiene información del espacio recíproco de la superficie, permitiendo obtener sólo información promedio de la misma. En la Figura 1.1 (a) se presenta el patrón de difracción LEED (1x1) de la superficie limpia del monocristal de $\text{Cu}(001)$. En la Figura 1.1 (b) se muestra el correspondiente patrón de la superficie de cobre luego de ser bombardeada con 500 eV de N_2^+ y recocida a 400 °C. En esta segunda imagen se puede apreciar una estructura compatible con una superficie de $\text{Cu}(001)\text{-c}(2\times 2)\text{N}$, en la cual los átomos de N se localizan en un sitio vacío rodeado de cuatro átomos de Cu de la primer capa y encima del átomo de Cu de la segunda capa (sitio *fourfold hollow*) en posición (2x2). Los patrones de electrones difractados (puntos sobre una pantalla fluorescente), mostrados en las Figuras mencionadas, se han adquirido en el Laboratorio de Física de Superficies (LASUI), utilizando una energía primaria de 220 eV y un ángulo de incidencia $\theta = 90^\circ$.

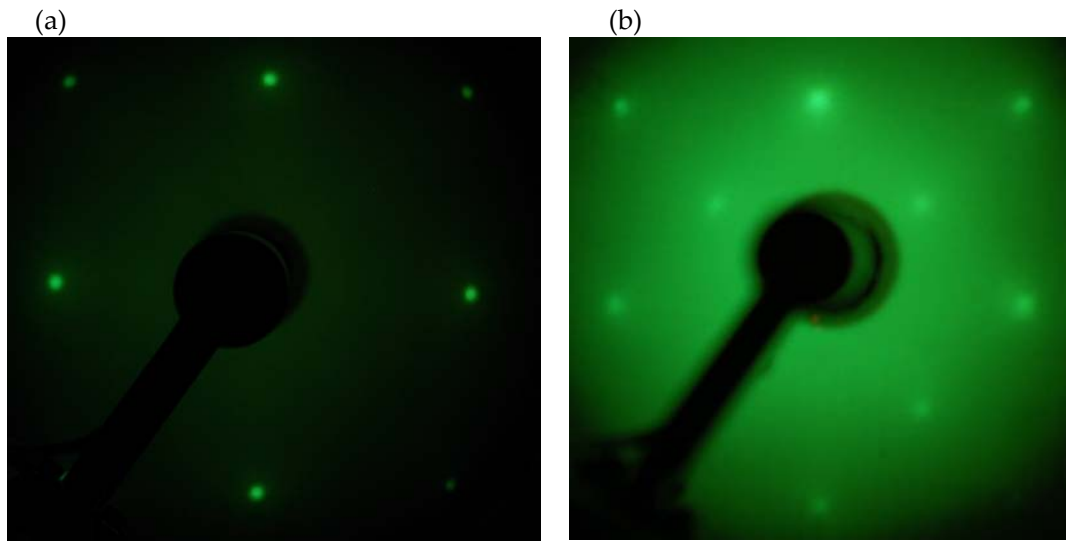


Figura 1.1: (a) Patrón de difracción LEED (1x1) de la superficie limpia de Cu(001), a 220 eV de energía primaria. (b) Patrón de difracción LEED c(2x2) de la superficie de Cu(001) bombardeada con iones nitrógeno N_2^+ y recocida a 400 °C, a 220 eV de energía primaria.

A pesar de que el nitrógeno molecular no se adsorbe sobre la superficie de Cu a temperatura ambiente [15,16], media monocapa (0.5 ML) de nitrógeno puede ser adsorbida sobre Cu(100) si el gas es atomizado usando un cañón de iones o de electrones [17,18], o utilizando un plasma de radiofrecuencia [19]. El nitrógeno actúa sobre el Cu pasivando la superficie, de la misma forma que lo hace el As y el H sobre superficies de silicio [2,20]. La adsorción a temperatura ambiente produce una superficie desordenada la cual muestra, dependiendo del recubrimiento y el procedimiento experimental particular, un patrón de difracción de electrones de baja energía c(2x2)N difuso con un fondo alto [4,17,21-23]. Con recubrimientos de nitrógeno atómico de menos de 0.5 monocapas sobre la superficie de Cu(100) y posterior calentamiento a alta temperatura ($\sim 250-350$ °C) se produce una superestructura ordenada c(2x2)N con puntos definidos en el patrón de LEED, con un fondo de baja intensidad

[24,25]. En estas condiciones experimentales, mediante la técnica de microscopia de efecto túnel (STM del inglés, *Scanning Tunneling Microscopy*) se observa un conjunto regular de islas auto-organizadas de nitrógeno sobre la superficie del monocristal de Cu(100). Se ha demostrado que el desarrollo epitaxial de nitruros de metales de transición sobre superficies de Cu(100), mediante recubrimientos de hasta 4 capas atómicas, genera los arreglos periódicos de estas islas, con una reconstrucción de nitrógeno c(2x2). La misma estructura puede ser obtenida adsorbiendo nitrógeno directamente sobre la muestra mantenida a una temperatura de 300 °C [26]. Si 1 ML es definida como la densidad de átomos de Cu sobre el plano (100), el recubrimiento hasta saturación asociado a la estructura c(2x2)N, es 0.5 ML. Para recubrimientos menores a la saturación, la superficie esta cubierta por un arreglo regular bidimensional (2D) auto-organizado de islas cuadradas conteniendo nitrógeno, con una estructura c(2x2)N de $\sim 52 \text{ \AA}$ de largo, separadas por áreas de cobre limpio [27].

En la Figura 1.2 se muestra una imagen de STM de la superficie de Cu(001) luego de ser bombardeada con iones N_2^+ a 500 eV de energía primaria y recocida a 400 °C. La imagen se ha adquirido en el laboratorio LASUI, utilizando 2500 mV de voltaje y 0.6 nA de corriente. En esta imagen se pueden apreciar estructuras cuadradas oscuras, correspondientes a una reconstrucción de Cu(001)-c(2x2)N, separadas por regiones claras correspondientes a cobre puro.

En las imágenes adquiridas con un microscopio de efecto túnel (STM) [8,28] se ha observado que los átomos de nitrógeno producen manchas de forma cuadrada con un tamaño de 50 \AA , sobre la superficie del cristal de cobre. La superficie está completamente cubierta por estas estructuras oscuras, Cu(100)-c(2x2)N, separadas por regiones límites claras (borde del escalón). En

una imagen de la superficie con alta resolución atómica se ha encontrado que las zonas oscuras están ordenadas en una celda unidad de forma cuadrada. Los bordes de las islas están orientados paralelos a las direcciones [100]. Para altos recubrimientos, las islas se unen dejando sólo surcos angostos orientados a lo largo de las direcciones [110] [8,28]. Los átomos de nitrógeno están adsorbidos en los sitios *fourdfold* vacíos [29-31]. Su altura por encima del plano de la primera capa de cobre aún es incierta y se han propuesto valores que oscilan desde 0 a 0.6 Å dependiendo del método experimental utilizado [28,32].

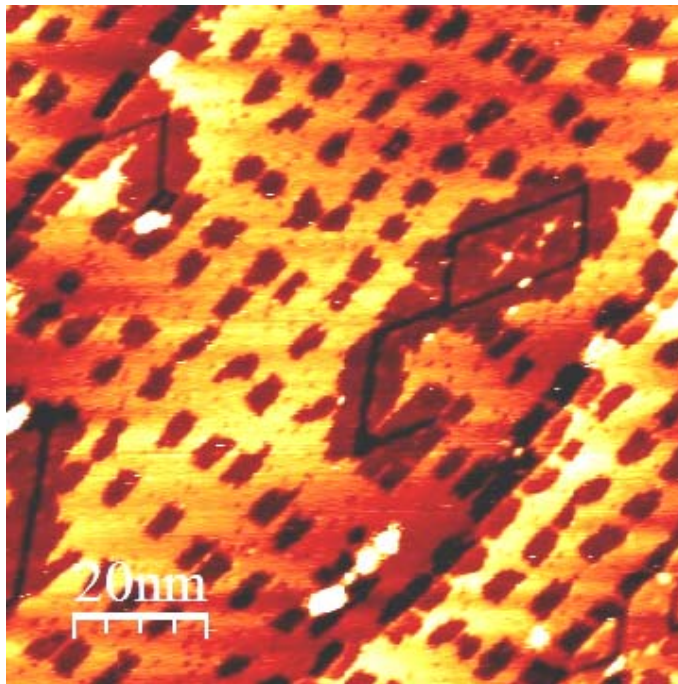


Figura 1.2: Imagen de STM (100x100 nm) de la superficie de Cu(001) bombardeada con N_2^+ a 500 eV y recocida a 400 °C, utilizando 2500 mV de voltaje y 0.6 nA de corriente [33].

Los modelos propuestos para determinar el tipo de estructura de las islas de nitrógeno formadas sobre Cu(100), están basados en la estructura del

volumen (*bulk*) del cristal del compuesto de nitruro de cobre (Cu_3N) [8]. Así, comparando la estructura formada sobre la superficie de cobre con nitrógeno atómico adsorbido, con la estructura del volumen del compuesto Cu_3N , se ha encontrado que se forman cristalitas de nitruro de cobre sobre la superficie. El compuesto Cu_3N presenta una red cúbica con 6 átomos de Cu coordinados alrededor de un átomo de N con una distancia Cu-Cu al vecino más próximo de 2.69 Å, que es un 5 % más larga que la distancia en el volumen del cristal de cobre (Figura 1.3).

Un plano (100) del cristal de Cu_3N presenta una estructura bidimensional $c(2 \times 2)$ de nitrógeno, con los átomos de N coplanares con los átomos de Cu y con una distancia atómica N-N de 3.8 Å. Si se superpone una capa de nitruro de cobre Cu_3N sobre una superficie limpia de Cu, las redes no coinciden, considerando que los cuadrados contienen $\text{Cu}(100)-c(2 \times 2)\text{N}$. El cristalito cuadrado de 52 Å contiene 364 átomos de Cu en la capa superficial y la correspondiente superficie de cobre limpia, 420 átomos de Cu con una pequeña distancia de separación entre los átomos de Cu. Si una capa gruesa de nitruro de cobre es formada sobre la superficie de cobre limpia, 56 átomos de Cu son eyectados de la capa superficial y hay 14 átomos de Cu por lado en el cristalito. Esto sugiere que, las zonas cuadradas oscuras observadas con STM pueden ser cristalitas de nitruro de cobre Cu_3N , con un desajuste en el espacio entre los átomos de Cu de la superficie limpia y del nitruro de cobre. La formación de áreas auto-ensambladas de $5 \times 5 \text{ nm}^2$ de $c(2 \times 2)\text{N}$ sobre la superficie de $\text{Cu}(100)$ con una separación de unos pocos nanómetros, es utilizada en el desarrollo de nano-estructuras magnéticas. Sin embargo, resultados recientes aún están en desacuerdo con la conmensurabilidad de los recubrimientos $c(2 \times 2)\text{N}$ [23,34,35].

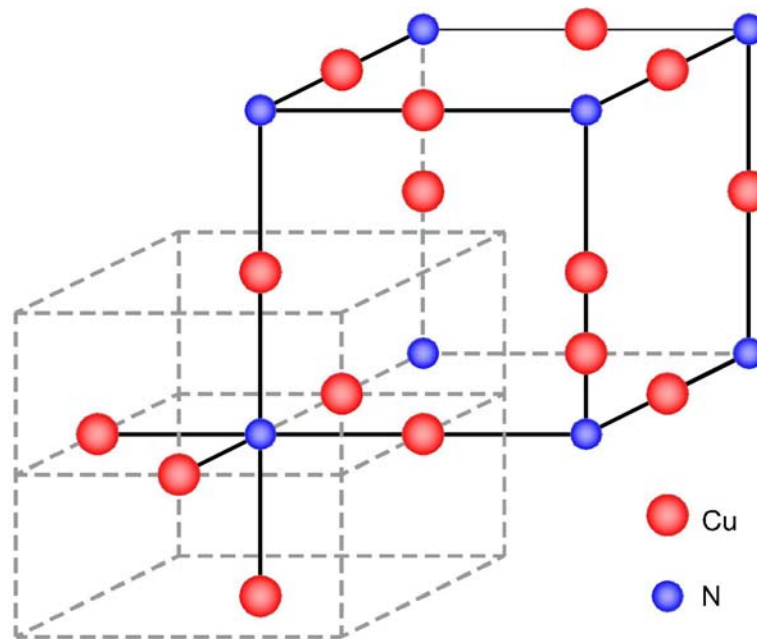


Figura 1.3: Esquema de dos posibles celdas unidad (líneas sólidas y punteadas) de la estructura de Cu_3N [36].

Los nitruros de metales de transición constituyen una interesante clase de materiales con una gran variedad de aplicaciones tecnológicas. En especial, el nitruro de cobre Cu_3N es estudiado porque al cristalizar en una estructura cúbica tipo anti- ReO_3 con una constante de red de 3.815 \AA , presenta varios sitios intersticiales vacantes [37] que pueden ser ocupados por otros átomos y, de esta manera, modificar significativamente sus propiedades ópticas y eléctricas. De acuerdo a cálculos teóricos de la estructura electrónica, el compuesto de Cu_3N es un semiconductor con un pequeño *band-gap* indirecto ($\sim 0.5 \text{ eV}$) [38]. Esto ha sido estudiado sobre las bases de cálculos de estructura de bandas usando el método de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO, *linear combination of atomic orbitals*) y el de ondas planas aumentadas linealizado (LAPW, *linearized augmented plane wave*). El carácter aislante de la

fase Cu_3N ha sido experimentalmente confirmado, obteniéndose valores del *band-gap* en el rango que va desde 1.0 a 1.8 eV [39-45]. En realidad, las propiedades eléctricas y ópticas de las películas delgadas de nitruro de cobre cambian notablemente dependiendo de su estequiometría [42,43,46]. Así, mientras que el Cu_3N es un semiconductor, se puede encontrar que películas delgadas con exceso de Cu (o déficit de N) sean metálicas [42,43]. En este sentido, el nitruro de cobre Cu_3N presenta la ventaja de que el *band-gap* de las películas delgadas pueda ser controlado y diseñado a medida manipulando el contenido de nitrógeno. Se ha encontrado que *films* de nitruro de cobre desarrollados con constantes de red mayores a 3.868 Å son conductores (Cu_4N) y con constantes de red menores a este valor son semiconductores o aislantes (Cu_3N). El comportamiento conductor del nitruro de cobre es debido a la inserción de átomos de Cu dentro de la estructura cúbica centrada en el cuerpo de la anti- ReO_3 [40]. La incorporación de átomos de Cu provoca una pequeña expansión (~ 1.13 %) en la red del cristal de Cu_3N dando lugar a la formación de la fase de Cu_4N [38,47].

El nitruro de cobre estequiométrico (Cu_3N) es un material con baja reflectividad y alta resistividad (~ 1000 Ωcm). Es estable a temperatura ambiente, pero se descompone a temperaturas relativamente bajas (por debajo de 400 °C [48,49]) en N_2 y Cu. Este hecho permite producir *clusters* metálicos o partículas de Cu en un material aislante y transparente, por lo que es un buen candidato para ser usado como dispositivo óptico de almacenamiento de datos de grabación única [17,18,50]. Las películas delgadas de nitruro de cobre Cu_3N pueden ser localmente descompuestas por irradiación con haces de electrones, de forma tal que un arreglo de Cu de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ pueda ser “escrito” sobre la superficie de Cu_3N [49]. Además de la directa aplicación en grabación óptica,

una colección de puntos de Cu sobre una película delgada de nitruro de cobre (Cu_3N) podría ser empleada como plantilla para el desarrollo ulterior de estructuras auto-ensambladas.

Las películas delgadas (*films*) de nitruro de cobre pueden ser preparadas por diferentes técnicas, tales como: erosión por radio frecuencia utilizando un magnetrón (*radio-frequency (rf) magnetron sputtering*) [51], erosión DC (*DC sputtering*) [50], deposición asistida por bombardeo iónico (*ion-assisted deposition*) [11], plasma supersónico por radio frecuencia a baja presión (*low-pressure rf supersonic plasma*) [41], deposición reactiva por láser pulsado (*reactive pulsed laser deposition*) [52] y bombardeo iónico (*ion bombardment*) [4,53-55]. El crecimiento epitaxial ha sido reportado en sustratos de Al_2O_3 y Pt/MgO [51], pero en la mayoría de los casos se obtienen *films* policristalinos con una textura (100). Más recientemente, capas epitaxiales de nitruro de cobre Cu_3N han sido crecidas sobre MgO(100), Cu(100) y Fe(100) mediante un haz molecular epitaxial, en un flujo de nitrógeno atómico producido por una fuente de plasma de radio frecuencia [14,44,56].

Una de las técnicas utilizadas en la generación de compuestos metaestables y nano-estructuras auto-organizadas, y para el estudio y caracterización de superficies y reacciones químicas en superficies, que motiva el presente trabajo, es el bombardeo iónico. Desde el diseño de propiedades eléctricas a través del dopaje de semiconductores hasta la síntesis de superficies, el bombardeo iónico ha sufrido una gran evolución en la década del 90 [57]. Los haces iónicos energéticos han sido usados en el crecimiento de películas delgadas, como en el caso de la deposición por erosión iónica (*sputtering deposition*) y el crecimiento asistido por bombardeo iónico (*ion assisted deposition*). Recientemente, se han utilizado haces de baja energía (hipertérmicos) para producir directamente el crecimiento (*ion beam deposition*)

[58]. Está claro que las características del haz utilizado dependen exclusivamente del fin buscado. Asimismo, en caracterización de superficies, haces de H^+ de cientos de keV's se utilizan en la técnica de retro-dispersión *Rutherford* (RBS, del inglés *Rutherford Backscattering*), de Ar^+ u O de algunos keV's en espectroscopia de masa de iones secundarios (SIMS, del inglés *Secondary Ion Mass Spectrometry*), hasta haces de He^0 térmico en espectroscopia de átomos con energía térmica (TEAS, del inglés *Thermal Energy Atom Spectroscopy*). En crecimiento, ocurre exactamente lo mismo, utilizándose iones de Ar^+ de algunos keV's en erosión iónica hasta haces de iones metálicos hipertérmicos en deposición iónica (*ion beam deposition*), y así sucesivamente. Así, el bombardeo iónico se utiliza para mejorar adhesiones, aumentar la reactividad química y recientemente para generar estructuras auto-organizadas [59,60]. El bombardeo iónico parece constituir una herramienta privilegiada para procesos que involucran reacciones químicas durante estos procesos. Este trabajo de tesis involucra el estudio de las reacciones químicas inducidas por bombardeo iónico de metales por iones de gases no reactivos. Dado que la formación de nitruros de cobre (Cu_3N) es de gran importancia en la generación de nano-estructuras para su uso en almacenamiento magnético, la optimización de nuevas técnicas de preparación, los procesos de síntesis y el análisis de estos materiales son un desafío importante.

En el presente trabajo se estudian los diferentes parámetros que controlan los mecanismos de formación de compuestos de N-Cu, en una cara particular del cobre, la (100), que da origen a las nano-estructuras superficiales. Entre los parámetros estudiados se tiene la energía de bombardeo, la temperatura y el tiempo de recocido. Los procesos se estudian con diferentes técnicas de análisis de superficies. Así, se combina el análisis por espectroscopia de electrones Auger (AES, del inglés *Auger Electron Spectroscopy*) de la evolución

de muestras implantadas a diferentes energías y recocidas a diferentes temperaturas, con el análisis en profundidad por decapado iónico y con simulaciones utilizando programas de Monte Carlo cinético (KMC, del inglés *Kinetic Monte Carlo*). Se determina el estado químico del nitrógeno implantado en la matriz de Cu(001) mediante fotoemisión de electrones excitados por rayos X (XPS, del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), siguiendo la evolución en el tiempo de la posición (energía de enlace BE) y el área (cantidad de nitrógeno) del pico del nivel interno N 1s durante el recocido. Se caracteriza la estructura cristalina del sistema N/Cu(001) formado a temperatura ambiente y a diferentes temperaturas de recocido mediante espectroscopia de iones lentos (ISS, del inglés *Ion Scattering Spectroscopy*), en función del ángulo azimutal y del ángulo polar. Se estudia la variación de la estructura electrónica de la superficie de N/Cu(001) a diferentes temperaturas mediante espectroscopia de fotoemisión ultravioleta resuelta en ángulo (ARUPS, del inglés *Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*), analizando las estructuras de bandas electrónicas, y mediante XPS de la banda de valencia (XPS-VB, del inglés *XPS Valence Band*) estudiando la evolución de la densidad de estados totales (DOS, del inglés *Density Of States*).

Esta tesis está organizada de la siguiente manera: en el Capítulo 1 se realizó una introducción, analizándose la principal bibliografía existente a la fecha, relacionada con el tema de tesis propuesto. En el Capítulo 2 se describen las técnicas de análisis de superficies empleadas, espectroscopia de electrones Auger (AES), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X y de rayos ultravioleta (XPS y UPS), fotoemisión ultravioleta resuelta en ángulo (ARUPS) y espectroscopia de iones dispersados y de átomos emitidos (ISS y DRS). En el Capítulo 3 se describen los equipos utilizados para llevar a cabo los experimentos: espectrómetro Auger y espectrómetro SPECS PHOIBOS, y los detalles experimentales. Mientras que en los Capítulos 4 - 7, combinando las

técnicas AES, XPS, ISS, UPS, ARUPS y XPS-VB se presentan los resultados y las discusiones sobre la estructura química, atómica y electrónica del N implantado en la matriz del monocristal de Cu(001). Finalmente, en el Capítulo 8 se resumen las conclusiones de los estudios realizados en este trabajo de tesis.

Referencias

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61, (1988) 2472.
- [2] T.M. Parker, L.K. Wilson, N.G. Condon, F.M. Leibsle, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 6458.
- [3] J. Ch. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1103.
- [4] F.M. Leibsle, C.F.J. Flipse, A.W. Robinson, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 15865.
- [5] Y. Matsumoto, K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1997) L154.
- [6] S.L. Silva, C.R. Jenkins, S.M. York, F.M. Leibsle, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1128.
- [7] K. Mukai, Y. Matsumoto, K. Tanaka, F. Komori, *Surf. Sci.* 450 (2000) 44.
- [8] S. Ohno, K. Nakatsuji, F. Komori, *Surf. Sci.* 493 (2001) 539.
- [9] D. Écija, M. Trelka, C. Urban, P. de Mendoza, A. Echavarren, R. Otero, J.M. Gallego, R. Miranda, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 223117.
- [10] B. Lu, T. Iimori, K. Sakamoto, K. Nakatsuji, F. Rosei, F. Komori, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 10187.
- [11] M. Asano, K. Umeda, A. Tasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) 1985.
- [12] T. Maruyama, T. Morishita, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 890.
- [13] R. Cremer, M. Witthaut, D. Neuschütz, C. Trappe, M. Laurenzis, O. Winkler, H. Kurz, *Mikrochim. Acta* 133 (2000) 299.

- [14] D. M. Borsa, S. Grachev, C. Presura and D. O. Boerma, Appl. Phys. Lett. 80, (2002) 1823.
- [15] J.A. Allen, J.W. Mitchell, Disc. Faraday Soc. Heterogeneous Catal. (1950) 36.
- [16] B.M.W. Trapnell, Proc. Roy. Soc. (London) A 218 (1953) 566.
- [17] R.N. Lee, H.E. Farnsworth, Surf. Sci. 3 (1965) 461.
- [18] G.G. Tibbetts, J. Chem. Phys. 70 (1979) 3600.
- [19] Yu. Grachev, D. M. Borsa, D. O. Boerma, Surf.Sci. 516 (2002) 159.
- [20] R. Spitzl, H. Niehus, G. Comsa, Surf. Sci. Lett. 250 (1991) L355.
- [21] G.G. Tibbetts, J.M. Burkstrand, J.C. Tracy, Phys. Rev. B 15 (1977) 3652.
- [22] M.H. Mohamed, L.L. Kesmodel, Surf. Sci. 185 (1987) L467.
- [23] M. Sotto, B. Croset, Surf. Sci. 461 (2000) 78.
- [24] H.C. Zeng, R.N.S. Sodhi, K.A.R. Mitchell, Surf. Sci. 188 (1987) 599.
- [25] M. Sotto, S. Gauthier, F. Pourmir, S. Rousset, J. Klein, Surf. Sci. 371 (1997) 36.
- [26] H. Ellmer, V. Repain, S. Rousset, B. Croset, M. Sotto, P. Zeppenfeld, Surf. Sci. 476 (2001) 95.
- [27] F. Komori, S. Ohno, K. Nakatsuji, Prog. Surf. Sci. 77 (2004) 1.
- [28] Q. Dai, A.J. Gellman, Surf. Sci. 248 (1991) 86.
- [29] T. Lederer, D. Arvanitis, M. Tischer, G. Comelli, L. Tröger, K. Baberschke, Phys. Rev. B 48 (1993) 11277.
- [30] F.M. Leibsle, S.S. Dhesi, S.D. Barrett, A.W. Robinson, Surf. Sci. 317 (1994) 309.
- [31] J.T. Hoeft, M. Polcik, M. Kittel, R. Terborg, R.L. Toomes, J.H. Kang, D.P. Woodruff, Surf. Sci. 492 (2001) 1.

- [32] Y. Yoshimoto, S. Tsuneyuki, Surf. Sci. 514 (2002) 200.
- [33] J.C. Moreno-López, M.C.G. Passeggi (h), comunicación privada.
- [34] S. Ohno, K. Yagyuu, K. Nakatsuji, F. Komori, Surf. Sci. 547 (2008) L871.
- [35] T. Choi, C.D. Ruggiero, J.A. Gupta, Phys. Rev. B 78 (2008) 035430.
- [36] D. Écija, J.M. Gallego and R. Miranda, Surf. Sci. 603 (2009) 2283.
- [37] C. Gallardo-Vega, W. de la Cruz, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 801.
- [38] U. Hahn, W. Weber, Phys. Rev. B 53 (1996) 12684.
- [39] T. Maruyama, T. Morishita, J. Appl. Phys. 78 (1995) 4104.
- [40] T. Nosaka, M. Yoshitake, A. Okamoto, S. Ogawa, Y. Nakayama, Thin Solid Films 348 (1999) 8.
- [41] F. Fendrych, L. Soukup, L. Jastrabik, M. Sicha, Z. Hubicka, D. Chvostová, A. Tarasenko, V. Studnicka, T. Wagner, Diam. Relat. Mater. 8 (1999) 1715.
- [42] L. Soukup, M. Sicha, F. Fendrych, L. Jastrabik, Z. Hubicka, D. Chvostova, H. Sichova, V. Valvoda, A. Tarasenko, V. Studnicka, T. Wagner, M. Novak, Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 321.
- [43] K.J. Kim, J.H. Kim, J.H. Kang, J. Cryst. Growth 222 (2001) 767.
- [44] D.M. Borsa, D.O. Boerma, Surf. Sci. 548 (2004) 95.
- [45] N. Gordillo, R. González-Arrabal, M.S. Martín-González, J. Olivares, A. Rivera, F. Briones, F. Agulló-López, D.O. Boerma, J. Cryst. Growth 310 (2008) 4362.
- [46] J.F. Pierson, Vacuum 66 (2002) 59.
- [47] J. Blucher and K. Bang, Mater. Sci. Eng., A 117 (1989) L1.
- [48] Z.Q. Liu, W.J. Wang, T.M. Wang, S. Chao, S.K. Zheng, Thin Solid Films 325 (1998) 55.

- [49] T. Nosaka, M. Yoshitake, A. Okamoto, S. Ogawa, Y. Nakayama, *Appl. Surf. Sci.* 169–170 (2001) 358.
- [50] L. Maya, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 282 (1993) 203.
- [51] S. Terada, H. Tanaka, K. Kubota, *J. Cryst. Growth* 94 (1989) 567.
- [52] G. Soto, J.A. Díaz, W. de la Cruz, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4130.
- [53] Y. Nakayama, H. Kondoh, T. Ohta, *Appl. Surf. Sci.* 241 (2005) 18.
- [54] H. Yu and K. T. Leung, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1) (1998) 30.
- [55] P. D. Prabhawalkar, D.C. Kothari, M. R. Nair, P. M. Raole, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 7/8 (1985) 147.
- [56] C. Navío, M.J. Capitán, J. Álvarez, F. Yndurain, R. Miranda, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 085105.
- [57] D.G. Armour, *Nucl. Inst. Meth. in Phys. Research B* 89(1994) 325.
- [58] S. Nagamachi *et. al.*, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 4217.
- [59] S. Facsko, T. Bobek, H. Kurz, T. Dekorsy, S. Kyrsta, R. Cremer *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 130.
- [60] C. Teichert, *Phys. Rep.* 365 (2002) 335.

Capítulo 2

Técnicas Experimentales

*C*apítulo 2

*T*écnicas Experimentales

*I*ntroducción

El gran avance experimentado por la Física de Superficies en los últimos años ha sido posible gracias a dos hechos fundamentales: la posibilidad de obtener ultra-alto vacío (UHV) y el desarrollo constante de nuevas técnicas experimentales sensibles a propiedades de la superficie. La comprensión completa de un problema determinado exige el análisis del mismo desde todos los puntos de vista que sean posibles. Esto significa que, para entender los fenómenos que tienen lugar en las superficies se debe estudiarlos desde una óptica global, que incluya la investigación de las propiedades estructurales, químicas y electrónicas reuniendo de esta forma los intereses de la Física y la Química. La región de la materia que debe analizar una técnica para ser considerada de superficies comprende las capas de átomos más externas de un sólido ($\sim 10 \text{ \AA}$ de profundidad).

Las técnicas de análisis de superficies [1-4] se basan en la interacción de haces de partículas energéticas tales como átomos, electrones, iones y fotones con la materia. Estas fuentes de excitación son a su vez capaces de inducir la emisión de este mismo tipo de partículas por parte de la superficie. Así, las distintas técnicas experimentales se pueden clasificar de acuerdo al tipo de partículas excitantes y detectadas. En la Tabla 2.1 se nombran algunas de las técnicas de superficies de acuerdo a esta clasificación.

		Radiación detectada	
		Electrón	Ión
Radiación incidente	Electrón	<i>Espectroscopia de Electrones Auger (AES)</i> <i>Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones (EELS)</i> <i>Difracción de Electrones Lentos (LEED)</i>	<i>Desorción Inducida por Electrones (EIDS)</i>
	Fotón	<i>Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos X (XPS)</i> <i>Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos Ultravioleta (UPS)</i> <i>UPS Resuelta en Ángulo (ARUPS)</i>	
	Ión	<i>Emisión de Electrones Secundarios (SEE)</i>	<i>Espectroscopia de Iones dispersados de baja energía (ISS)</i> <i>Espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS)</i>

Tabla 2.1: Técnicas más comunes de análisis de superficies, de acuerdo a la radiación incidente y analizada.

Para caracterizar el proceso de formación de compuestos de N-Cu por bombardeo iónico y posterior recocido, se combina la Espectroscopia de Electrones Auger (AES), la Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos X (XPS) y de rayos Ultravioleta tanto integrada (UPS) como resuelta en ángulo (ARUPS), y la Espectroscopia de Iones dispersados de baja energía (ISS). A continuación, se describen las técnicas utilizadas durante el desarrollo de esta tesis.

2.1. Espectroscopia de Electrones Auger (AES)

2.1.1. Introducción

La Espectroscopia de Electrones Auger (*AES*, del inglés *Auger Electron Spectroscopy*) es una de las técnicas más utilizadas en el estudio de la composición química de superficies sólidas [1-4]. A pesar de que los fundamentos principales del proceso se conocen desde principios del siglo XX, su aplicación a problemas químicos no se desarrolló hasta la década del 70', debido a la necesidad de contar con tecnologías de ultra alto vacío [5]. En la espectroscopia AES, la excitación del analito es producida por un haz de electrones y las partículas detectadas son también electrones (electrones Auger). El espectro adquirido es una gráfica del número de electrones en función de su energía cinética.

Las principales características de esta técnica son la especificidad elemental y la sensibilidad a la superficie. La especificidad elemental deriva directamente de la dependencia de las energías de ligadura de los niveles internos con la especie atómica. La alta sensibilidad superficial, a las primeras capas atómicas (desde 1 a 8 monocapas aproximadamente), es consecuencia del

corto camino libre medio inelástico (λ) de los electrones en el sólido, el cual para las energías utilizadas en AES (5 - 2000 eV) cae dentro del rango de 5 - 50 Å. El camino libre medio inelástico se define como la distancia promedio que un electrón con una energía dada viaja entre dos colisiones inelásticas sucesivas y se vincula directamente con la profundidad de escape. La probabilidad de escape de los electrones $P(L)$ sin sufrir dispersión inelástica viene dada por: $P(L) = \exp(-L/\lambda)$, la cual produce un decaimiento exponencial de la señal Auger con la profundidad L . Así, sólo los electrones emitidos en las capas atómicas más externas pueden abandonar la superficie sin perder energía. Esta es la característica fundamental que define a la espectroscopia de electrones Auger como una técnica de superficies. En la Figura 2.1 se muestra como varía el camino libre medio inelástico (λ) de los electrones en función de la energía, para distintos elementos de la tabla periódica [6].

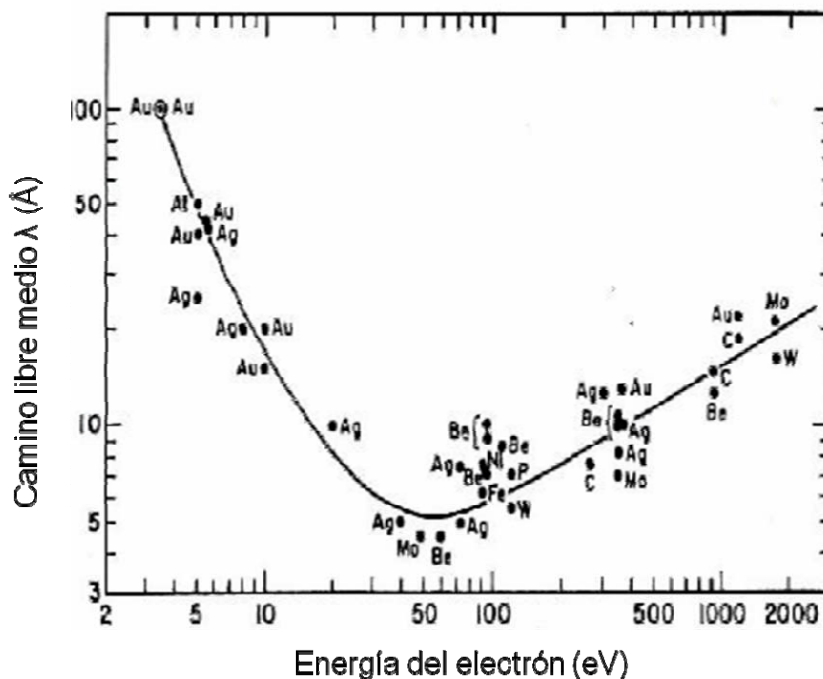
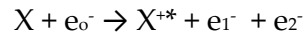


Figura 2.1: Dependencia del camino libre medio inelástico (λ) de los electrones con la energía [6].

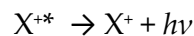
Otras características importantes de la técnica AES son su capacidad de detectar todos los elementos de la tabla periódica, excepto el H y el He; su habilidad para obtener resolución espacial; y puede emplearse en conjunto con la técnica de decapado iónico para realizar análisis en profundidad [4], lo que la transforma en una técnica destructiva.

2.1.2. Proceso de emisión de electrones Auger

La técnica de emisión de electrones Auger se divide en tres etapas [7]. En la primera, como consecuencia de la exposición de la muestra a un haz de electrones (iones o fotones) se genera un ión excitado X^{*} . La reacción de excitación se puede escribir de la siguiente forma:



donde e_0^- representa un electrón incidente, e_1^- representa el mismo electrón luego de haber interactuado con X , de modo que pierde parte de su energía, y e_2^- es un electrón expulsado de uno de los orbitales internos de X . En la segunda etapa se origina la relajación del ión excitado X^{*} , que puede llevarse a cabo por dos caminos diferentes:



ó



e_{A}^- corresponde a un electrón, denominado electrón Auger y $h\nu$ a un fotón fluorescente. Tanto $h\nu$ como la energía del e_{A}^- son independientes de la energía de excitación, y sólo dependen del elemento y del estado excitado. El primero

de estos procesos se denomina “Fluorescencia de Rayos X”, y el segundo se conoce como “Emisión Auger”. La tercera etapa es la detección del electrón Auger emitido.

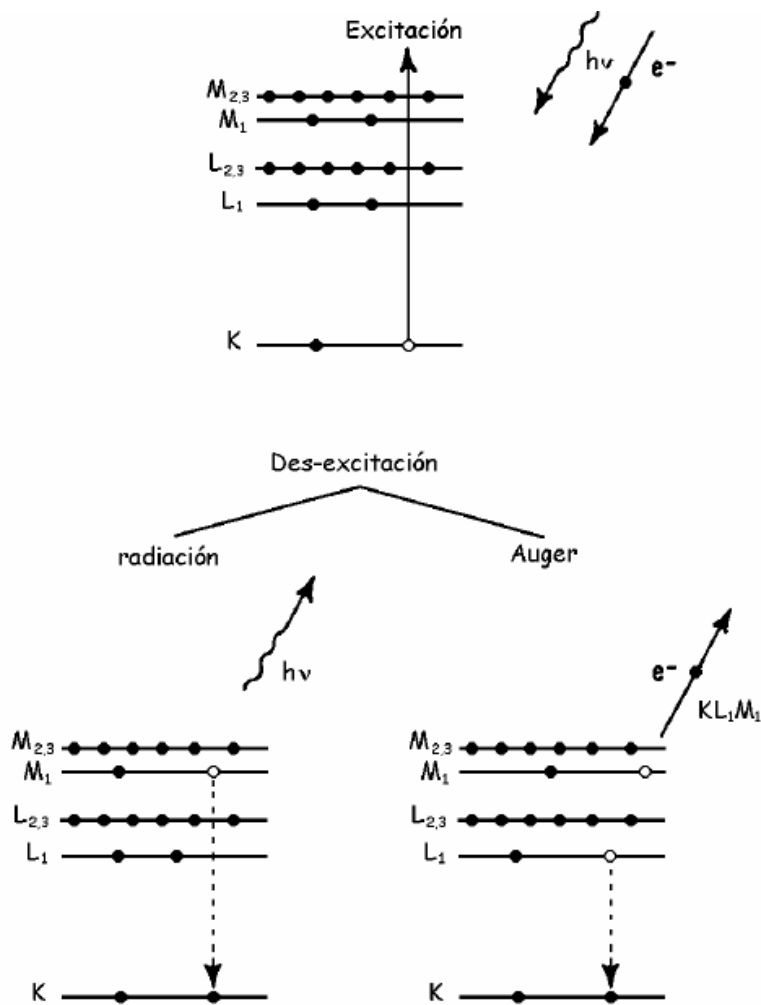


Figura 2.2: Esquema de los procesos de excitación y desexcitación.

Debido a que el electrón Auger tiene una energía definida por la estructura electrónica de los átomos, el análisis en energía de estas partículas permite determinar la composición química de la superficie. Existe una

diferencia importante entre la fluorescencia de rayos X y la emisión de electrones Auger desde el punto de vista de la caracterización de superficies, y es la fuerte interacción que sufre el electrón en el sólido comparado con el fotón. Electrones generados a unas pocas monocapas de profundidad pierden energía por colisiones inelásticas dejando, por tanto, de ser detectados como electrones Auger. Este hecho convierte a la espectroscopia de electrones Auger en una técnica de superficies. La emisión Auger y la fluorescencia de rayos X son procesos competitivos y sus velocidades relativas dependen del número atómico del elemento involucrado. Números atómicos elevados favorecen la fluorescencia, mientras que la emisión Auger es más probable para números atómicos bajos. En la Figura 2.2 se muestra un esquema de los dos mecanismos mencionados.

2.1.3. Energía Auger en átomos

La determinación de la energía del electrón Auger es clave en el proceso de identificación de los componentes de una muestra. El estado final del átomo luego de una transición Auger es doblemente ionizado. Debido a esto, el cálculo de la energía cinética del electrón emitido es complejo. En primera aproximación, la energía del electrón Auger eyectado en el ejemplo de la Figura 2.1 puede calcularse como:

$$E_{KLM} = E_K - E_L - E_M \quad (2.1.1)$$

siendo E_i ($i = K, L, M$) la energía de ligadura en el estado atómico fundamental del i -ésimo nivel involucrado. La energía del electrón Auger emitido es sólo función de la energía de los niveles involucrados en el proceso. Como ya se

mencionó, los electrones Auger son característicos de cada elemento [4,8] y no dependen del proceso de excitación.

Una mejor aproximación al valor de la energía del electrón Auger es la propuesta por Chung y Jenkins [9]. Ésta tiene en cuenta el aumento de la ligadura de los electrones externos debido al menor apantallamiento de la carga nuclear al generarse el hueco interno en el proceso de excitación. En este caso, la energía del electrón Auger viene dada por:

$$E_{KLM}^{(Z)} = E_K^{(Z)} - \frac{1}{2} \left(E_L^{(Z)} + E_L^{(Z+1)} \right) - \frac{1}{2} \left(E_M^{(Z)} + E_M^{(Z+1)} \right) \quad (2.1.2)$$

donde $E_i^{(Z)}$ son las energías de ligadura correspondientes a los niveles $i = K, L, M$ en el elemento de número atómico Z y $E_i^{(Z+1)}$ las correspondientes al siguiente elemento en la tabla periódica.

Elemento	Transición	Chung y J. [eV]	Experim. [eV]	Error (%)
As	MVV	33.1	31	7
Ga	MMM	56.6	51	10
K	LMM	253.1	249	1.6
Ti	LMM	383	387	1
Ti	LMV	416	418	0.5
Al	LMM	1387.3	1396	0.6

Tabla 2.2: Comparación de energías Auger para distintos elementos entre la fórmula propuesta por Chung y Jenkins y valores experimentales.

La ecuación 2.1.2 tiene un error del orden de 10% para energías Auger menores a 100 eV, mientras que para energías superiores el error disminuye a

porcentajes del orden del 1% [8]. En la Tabla 2.2 se presenta una comparación entre las energías Auger calculadas con la expresión 2.1.2 y los correspondientes valores experimentales [10].

2.1.4. Energía Auger en sólidos

Durante el proceso de formación de un sólido se produce un corrimiento de los niveles atómicos internos y un ensanchamiento de los estados externos, formando las bandas de valencia y conducción. Para una transición Auger que sólo involucre estados internos, el cálculo de la energía es similar al caso de átomos libres.

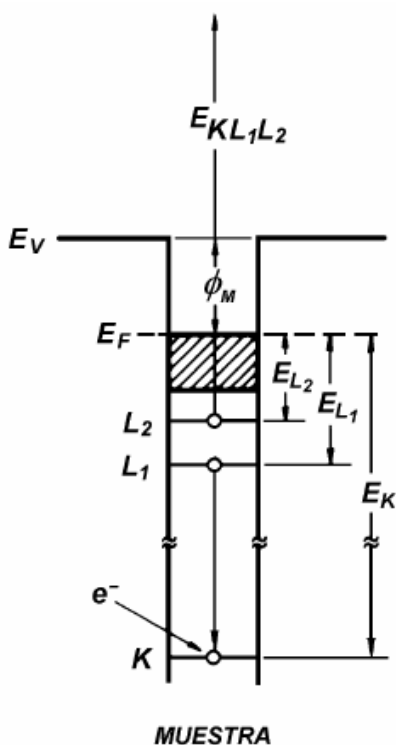


Figura 2.3 Esquema de niveles para una transición KLL.

De acuerdo al esquema de la Figura 2.3, correspondiente a una transición *KLL*, la energía del electrón Auger en un sólido es:

$$E_{KL_1L_2} = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} - \Phi_M \quad (2.1.3)$$

donde Φ_M es la función trabajo de la muestra debido a que se ha tomado la energía de los estados internos con referencia al nivel de Fermi y la del electrón Auger con referencia al vacío.

Las transiciones en las que intervienen electrones de la banda de valencia del sólido se denominan *CCV* o *CVV* según involucren uno o dos electrones de la banda de valencia (*V*) respectivamente. En ambos casos, *C* representa el nivel interno donde se produce el hueco primario. El balance energético para un electrón Auger como el de la transición *CVV* que se esquematiza en la Figura 2.4 es:

$$E_{CV_1V_2} = E_C - E_{V_1} - E_{V_2} - \Phi_M \quad (2.1.4)$$

donde *C* es el nivel interno donde se produce el hueco, V_1 es el nivel del electrón que ocupa el hueco y V_2 es el nivel del electrón emitido como electrón Auger.

Para una transición *CVV*, el electrón Auger más energético corresponderá a una transición que involucre dos electrones provenientes del extremo superior de la banda de valencia:

$$E_{\max} = E_{CE_S E_S} = E_C - 2E_S, \quad (2.1.5)$$

mientras que el menos energético corresponderá a una transición que involucre dos electrones provenientes del fondo de la banda de valencia:

$$E_{\min} = E_{CEI} = E_C - 2E_I. \quad (2.1.6)$$

Esto determina, para transiciones que involucran dos electrones de la banda de valencia, un ancho máximo de la señal Auger igual al doble del ancho de la banda de valencia:

$$E_{\max} - E_{\min} = 2(E_I - E_S) = 2\zeta. \quad (2.1.7)$$

Análogamente, para una transición CCV este ancho es igual al ancho de la banda de valencia:

$$E_{\max} - E_{\min} = E_{E_C E_C E_S} - E_{E_C E_C E_I} = \zeta. \quad (2.1.8)$$

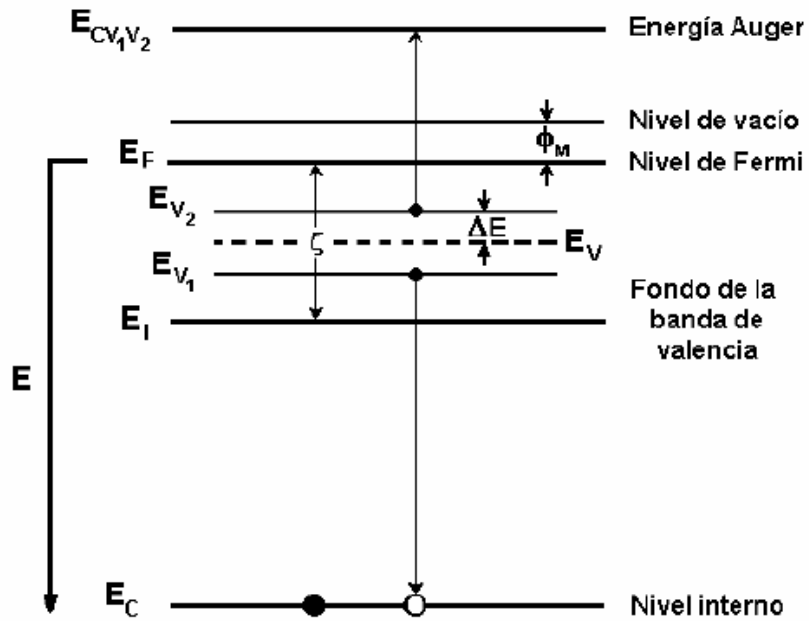


Figura 2.4: Esquema de niveles para transiciones que involucran electrones de la banda de valencia de ancho ζ .

En el marco de la teoría de electrón independiente, la distribución Auger $N(E_{CV_1V_2})$ es igual a la suma sobre todas las transiciones Auger correspondientes a la misma energía final, pesadas con la probabilidad de transición Auger γ_{CVV} entre los estados involucrados [11]. Introduciendo la densidad de estados $\rho(E)$, la suma puede ser remplazada por una integral, de modo que la señal Auger es:

$$N(E_{CV_1V_2}) = \int_0^{\zeta} \rho(E_V + \Delta E) \rho(E_V - \Delta E) \gamma_{C,E_V+\Delta E,E_V-\Delta E} d\Delta E \quad (2.1.9)$$

donde $E_V = \frac{1}{2}(E_{V_1} + E_{V_2})$. Realizando la aproximación de que $\gamma_{C,E_V+\Delta E,E_V-\Delta E}$ es constante a lo largo de la banda de Valencia [12], la señal Auger resulta proporcional a la auto-convolución de la densidad de estados en la banda de Valencia:

$$N(E_{CV_1V_2}) = \gamma_{C,E_V+\Delta E,E_V-\Delta E} G(E_V) \quad (2.1.10)$$

donde

$$G(E_V) = \int_0^{\zeta} \rho(E_V + \Delta E) \rho(E_V - \Delta E) d\Delta E. \quad (2.1.11)$$

En el caso de transiciones del tipo CCV se tiene que la contribución a la señal Auger para la energía E_{CCV} es:

$$N(E_{CCV}) = \int_0^{\zeta} \rho(E_V) \delta(E_V) \gamma_{CCE_V} dE_V \quad (2.1.12)$$

donde E_V recorre todos los estados de la banda de valencia. Suponiendo como en el caso anterior que γ_{CCE_V} es constante, se obtiene la siguiente relación:

$$N(E_{CCV}) = \gamma_{CCV} \rho(E_V) \quad (2.1.13)$$

donde se observa que las transiciones Auger del tipo *CCV* brindan información directa de la densidad de estados de la banda de valencia y sobre los cambios que en ella se producen al ocurrir una reacción química.

De las ecuaciones 2.1.10 y 2.1.13 se concluye que, la forma de la línea Auger tanto en las transiciones *CCV* como en las *CVV* está determinada por la densidad de estados. Dado que las reacciones químicas en la superficie alteran la estructura de las bandas, estas alteraciones se manifiestan como cambios en la forma de la línea Auger. Es por ello que las transiciones que involucran niveles de valencia constituyen una herramienta poderosa utilizada en el análisis de reacciones químicas en superficies [13]. Si bien, como se verá a continuación, AES no es la técnica ideal para el análisis de corrimientos químicos, cuando se necesita resolución espacial no tiene rivales.

2.2. Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos X (XPS)

2.2.1. Introducción

La espectroscopia de fotoelectrones se basa en el estudio de las curvas de distribución de energía de los electrones emitidos por una superficie cuando es irradiada con fotones de energía bien definida. La energía del fotón es el parámetro importante en los experimentos de fotoemisión, ya que la información obtenida es en función de la radiación utilizada. Así, esta técnica es subdividida acorde a la fuente de excitación. Cuando se utilizan energías del

fotón en el rango de 200 a 5000 eV se excitan los niveles internos del sólido, y la técnica se denomina espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) [2-4]. Cuando se utilizan energías del fotón entre 10 y 45 eV, únicamente los niveles de valencia son accesibles. Esta técnica es la espectroscopia de fotoelectrones de rayos ultravioleta (UPS), y se describe en la sección 2.3.

Los fotones que llegan a la superficie de la muestra tienen una profundidad de penetración del orden de 1 a 10 μm en un sólido (donde ocurre la ionización). Interactúan con los átomos de este volumen, provocando la emisión de electrones por el proceso fotoeléctrico. Sin embargo, debido a que la profundidad de escape de los electrones en un sólido es muy pequeña, los electrones detectados sólo provienen de las capas atómicas más superficiales. Esto implica que sólo los electrones provenientes de algunos nm por debajo de la superficie pueden salir sin perder energía.

En un espectro típico se observan picos bien definidos correspondientes a fotoelectrones de niveles internos, donde el límite de observación es la energía de los fotones. Estos picos son característicos del átomo emisor y dependen de la energía de la radiación utilizada. Permiten identificar las distintas especies químicas presentes en el material y determinar la composición a partir de las intensidades de los mismos. Así, el análisis XPS más básico de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Una de las características más importantes de XPS es que la alta energía de excitación permite alcanzar los niveles internos de los elementos y estudiar sus propiedades en función del estado de la superficie. Así, una de las aplicaciones más importantes de XPS es el estudio de la dependencia de la energía de los niveles atómicos en función del entorno químico. Este estudio permite determinar el estado de valencia del

elemento identificando el tipo de compuesto que está formando. Éste es el origen de la amplia difusión de XPS, que en sus orígenes fue conocido como ESCA, por las siglas en inglés de espectroscopia para análisis químico (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*).

Las fuentes de rayos X pueden utilizar la emisión discreta de diferentes ánodos como el de Mg, Al, Si, Zr, Ag, Ti y Cr (ordenados de menor a mayor energía del fotón $h\nu$) ó bien un haz de rayos X monocromático en una instalación sincrotrón. Con este último se tiene un rango de energía más completo (5 - 5000 eV). Las fuentes más utilizadas son la radiación de $MgK\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV) y de $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV) puesto que son las que presentan menor ancho de emisión, 0.7 eV y 0.85 eV respectivamente. La principal ventaja del ánodo doble es que la operación con dos energías diferentes de excitación permite una rápida distinción entre líneas debidas a electrones Auger y a estructuras de fotoelectrones, evitando por lo tanto la superposición de estas señales. Se puede identificar qué picos son de Auger ya que su posición no depende de la energía ionizante, mientras que la de los de XPS sí.

2.2.2. Proceso de fotoemisión en sólidos

Mediante la técnica XPS se analiza la energía de los electrones emitidos por efecto fotoeléctrico al exponer la muestra al flujo de un haz de rayos X con energía media $h\nu$ (Figura 2.5). El principio físico del proceso de fotoemisión se basa en la irradiación de la muestra con fotones con energía superior a la energía de ligadura de los electrones de los átomos. La sección eficaz de ionización depende de la energía del fotón incidente y del estado atómico inicial. Ésta tiene que ser significativamente mayor que la energía de ligadura

para que el proceso de ionización sea eficiente. Los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto de la energía de ligadura. La energía cinética E_{kin} del fotoelectrón emitido puede escribirse como:

$$E_{kin} = h\nu - BE(k) - \Phi_M \quad (2.2.1)$$

h = constante de Planck (6.62×10^{-34} J.s)

ν = frecuencia de la radiación (Hz)

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, $BE(k)$ es la energía de enlace o ligadura (*Binding Energy*) o potencial de ionización del nivel k referido al nivel de Fermi, y Φ_M es la función trabajo de la muestra debido a que se ha tomado la energía de los estados internos con referencia al nivel de Fermi y la del fotoelectrón con referencia al vacío.

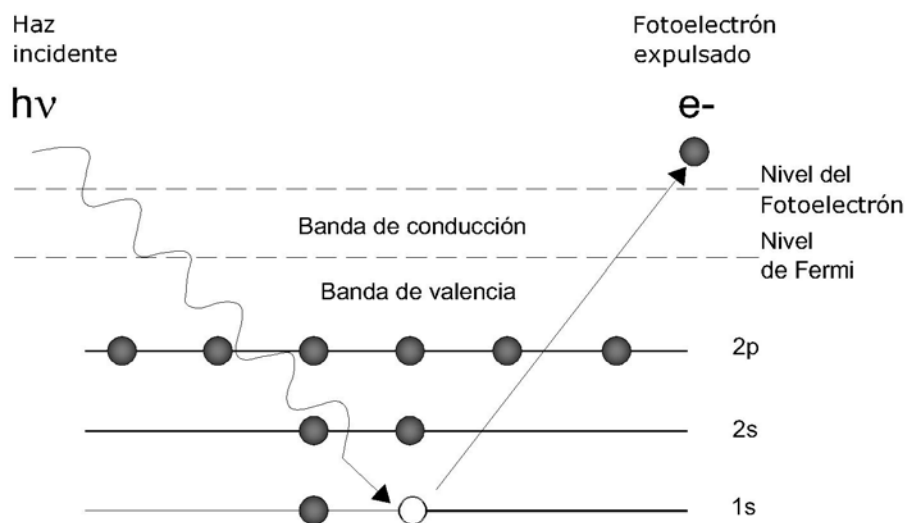


Figura 2.5: Proceso de fotoemisión.

La fotoemisión se entiende como un proceso de tres pasos. El primero corresponde a la absorción de la radiación y la ionización de los niveles internos (efectos de estado inicial). El segundo tiene en cuenta la respuesta del átomo y la creación de un fotoelectrón (efectos de estado final). El último paso corresponde al transporte del electrón en el sólido hacia la superficie y el escape de la misma (pérdidas extrínsecas). Estos efectos tienen su reflejo en las energías de ligadura y en la estructura del espectro de fotoemisión.

2.2.3. Identificación de elementos y energía de enlace

El espectro de XPS de un material se obtiene en una gráfica del número de fotoelectrones detectados por intervalo de energía versus su energía cinética, en un intervalo fijado de energía pequeño. La posición en la escala de energías, equivalente a la energía de excitación del fotón menos la función de trabajo del analizador ($h\nu - \Phi_A$), corresponde a la energía de enlace de 0 eV con respecto al nivel de Fermi. Cada elemento tiene una energía de enlace característica asociada con los orbitales atómicos internos. La energía de enlace (BE) se considera como la diferencia de energía entre el estado inicial y el estado final después de que el fotoelectrón deja el átomo. La energía de enlace para el estado final es conocida para cada elemento de la tabla periódica. Cada elemento químico tiene una única estructura electrónica, por lo tanto, definida la energía de la radiación incidente, el fotoelectrón tiene un único valor de energía cinética. Esto implica que, cada elemento produce un espectro con un conjunto de picos característico. El análisis del espectro XPS se realiza determinando la energía central y el área de los picos existentes. La energía de cada pico está asociada a un elemento en un estado químico, y su área al número de átomos por unidad de volumen. De esta manera, la técnica de XPS

permite identificar y determinar la concentración de los elementos en la superficie.

La identificación de los elementos es inmediata a partir de las energías de enlace de los distintos picos observados en el espectro de XPS, si bien la comparación de estas energías medidas con las magnitudes habitualmente utilizadas en los cálculos teóricos no es directa. En efecto, si se considera un sistema de N electrones (como un sólido), el proceso de fotoemisión es equivalente al paso del estado inicial $E_i(N)$ al estado final $E_f(N-1, k)$ formado por $N-1$ electrones y un hueco en el nivel k , más un fotoelectrón de energía cinética E_{kin} . La conservación de la energía exige que:

$$E_i(N) + h\nu = E_f(N-1, k) + E_{kin} \quad (2.2.2)$$

y la energía de enlace del fotoelectrón arrancado (medida respecto al nivel de vacío) se define como:

$$E_B^V(k) = E_f(N-1, k) - E_i(N). \quad (2.2.3)$$

El estado final iónico tiene en general una vida media muy breve, lo que causa un incremento del ancho de la línea de emisión. Considerando la aproximación Hartree-Fock autoconsistente (HF-SCF) a la función de onda del sistema de N electrones, la función de onda del estado final representa un átomo con un hueco en el nivel k . Suponiendo que las funciones de onda de los $N-1$ electrones restantes no varían como consecuencia de la ionización, la energía de enlace es igual a la energía orbital del electrón emitido cambiada de signo (Teorema de Koopman):

$$E_B^V(k)_{Koopman} = -\varepsilon_k. \quad (2.2.4)$$

Con el objetivo de alcanzar el valor experimental se deben incluir las correcciones debidas a los efectos relativistas, a los de correlación electrónica y a los de relajación. Las correcciones relativistas y de correlación incrementan las energías de enlace electrónicas. La corrección de relajación da lugar a una disminución de la energía de enlace debido a la alteración que experimentan los electrones que permanecen en el sólido en presencia del hueco k . Desde un punto de vista intuitivo, puede imaginarse que una parte de la energía de enlace del fotoelectrón se debe a la atracción que el hueco ejerce sobre él. Al ser éste apantallado por los demás electrones, la interacción disminuye. Finalmente, el ión puede quedar en un estado excitado después del proceso de fotoemisión, y su desexcitación dar lugar a picos satélites en el espectro (líneas *shake-up* y *shake-off*). Este tipo de efectos se denominan de “estado final”, por cuanto las variaciones asociadas a los mismos están determinadas por el proceso de fotoemisión, y no por propiedades intrínsecas del sólido. En resumen, en el lenguaje de la aproximación de un electrón se tiene que la energía de enlace es:

$$E_B^V(k) = -\varepsilon_k + \delta\varepsilon_{relax} + \delta\varepsilon_{rel} + \delta\varepsilon_{corr} \quad (2.2.5)$$

donde $-\varepsilon_k$ es la energía orbital del electrón emitido cambiada de signo; $\delta\varepsilon_{relax}$, $\delta\varepsilon_{rel}$ y $\delta\varepsilon_{corr}$ son las correcciones debidas a los efectos de relajación, a los relativistas y a los de correlación electrónica respectivamente.

2.2.4. Corrimientos químicos

La alta resolución alcanzada debido tanto a los analizadores modernos como a la delgada línea de fotoemisión, permite observar cambios en la energía

de enlace de los elementos dependiendo de su estado químico. Esta propiedad ha sido la base de una de las aplicaciones más importantes de la técnica XPS. Entre las causas de los corrimientos químicos se encuentran el estado de oxidación, la posición en la red, el entorno molecular, y muchos otros factores de gran interés.

Si se considera un átomo en dos estados químicos 1 y 2, la variación en la energía de enlace asociada a los mismos se traduce directamente en una variación de energía cinética de los fotoelectrones:

$$\Delta E_B = E_B^V(2) - E_B^V(1) = E_{kin}(1) - E_{kin}(2). \quad (2.2.6)$$

En general, los corrimientos se consideran causados por variaciones del estado inicial, es decir, variaciones en las energías orbitales ε_k . Asimismo, deben incluirse los cambios en las correcciones relativistas, de correlación y de relajación. Mientras que los cambios en las correcciones relativistas y de correlación son despreciables en la mayoría de los casos, los cambios en las correcciones de relajación pueden resultar significativos puesto que una variación del estado químico puede dar lugar a un cambio importante en el tipo de relajación que experimente el sistema. Sin embargo, este tipo de factores no se tienen en cuenta, y se asocian los cambios de energía de enlace a cambios en el estado inicial exclusivamente.

El origen físico de los corrimientos químicos se puede plantear con un modelo simple, imaginando los átomos como esferas huecas de radio r_v . En la superficie de estas esferas se distribuye la carga de los electrones de valencia (los únicos que participan del enlace químico). Esta carga produce en el interior de la esfera un potencial constante. De esta manera, la energía de enlace de un cierto nivel interno puede escribirse como la suma de una cierta energía de

referencia, más la contribución de los electrones de valencia del átomo, más la contribución de los electrones de valencia de los átomos adyacentes:

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (2.2.7)$$

donde r_{ij} es la separación entre los átomos i y j , y k es una constante de proporcionalidad. Si $V_i = \sum q_j / r_{ij}$, y el estado de valencia del átomo cambia, el corrimiento químico puede expresarse como:

$$\Delta E_B = E_B(2) - E_B(1) = k[q_i(2) - q_i(1)] + [V_i(2) - V_i(1)]. \quad (2.2.8)$$

En este modelo, sólo se consideran las dos contribuciones a la energía de enlace de un nivel interno que varían cuando el estado de valencia cambia. Es importante observar que, en la expresión 2.2.8, el segundo término considera las modificaciones en la carga de valencia, y el primero incluye la contribución atómica. Así, cuando un átomo pierde carga (se oxida) su energía de enlace aumenta, mientras que si gana carga (se reduce) su energía de enlace disminuye. De este modo, las emisiones de mayor energía de ligadura (menor energía cinética) para un mismo nivel interno corresponden a los átomos en los estados de oxidación más altos.

Como ya se mencionó, la energía de enlace de los niveles internos está afectada por los efectos de estado final. Éstos pueden causar desdoblamiento de picos y aparición de picos satélites. Uno de los efectos más importantes es el de relajación, en el cual debe incluirse una contribución intra-atómica y otra extra-atómica. Esta última incluye, en metales, los efectos de apantallamiento del hueco producidos por electrones de conducción. Un segundo efecto es el desdoblamiento en multipletes. Al eliminar un electrón de un nivel interno, el ión puede quedar en diferentes estados electrónicos. Dentro del esquema del

acoplamiento L-S, si se arranca un electrón de una capa cerrada con momento orbital distinto de cero (un electrón p), el estado final puede presentar multiplicidad. En el caso más simple, el electrón que queda puede encontrarse con su spín paralelo o antiparalelo al momento orbital y se tendrá un estado $p_{1/2}$ o $p_{3/2}$. En el caso de una capa abierta la situación puede ser más compleja. Por último, se encuentran las excitaciones multielectrónicas. La relajación, después del proceso de fotoemisión, puede dar lugar a la formación de estados excitados. Si la excitación de un electrón ocurre a estados ligados de energía de enlace altas, algunos fotoelectrones pierden energía al producir la excitación, lo que da lugar a la aparición de líneas de satélites a energías de ligadura elevadas, denominadas *shake-up*. Si la excitación lleva al electrón al continuo de estados libres, y el átomo queda doblemente ionizado puesto que ha perdido un electrón de un nivel interno y otro de la banda de valencia, el proceso se denomina *shake-off*. En el caso de sólidos, como consecuencia de las pérdidas de energía se produce una emisión continua. En metales, cada pico de fotoemisión muestra una cola de pérdidas a mayores energías de ligadura que el pico, que resulta asimétrico debido a estos procesos.

2.3. Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos ultravioleta (UPS) y resuelta en ángulo (ARUPS)

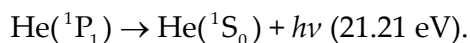
2.3.1 Introducción

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos ultravioleta (UPS, del inglés *Ultraviolet-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica que permite obtener información acerca de los estados de la banda de valencia de una superficie [2,4,14]. Se basa en el análisis en energía de los fotoelectrones emitidos por un sólido cuando es irradiado con radiación ultravioleta (UV). Conceptualmente, no existe diferencia entre las espectroscopias UPS y XPS, ya que se diferencian sólo en la energía de los fotones incidentes. Sin embargo, debido a los diferentes valores y comportamiento de las secciones eficaces, la información que se puede extraer de ambas técnicas es notable. En particular, esto es más evidente cuando se realiza UPS resuelta en ángulo. En XPS el fotón es absorbido por un átomo o molécula conduciendo a una ionización de los niveles internos del átomo, mientras que en UPS la ionización es en la banda de valencia.

La fuente de radiación es normalmente una lámpara de descarga de un gas noble y la más frecuente es la de He con una energía de radiación de 21.2 eV (HeI). El gas He es excitado en la descarga:



La fluorescencia desde los estados (1s, 2p) ocurre con la emisión de un fotón:



Las fuentes poseen alta intensidad, siendo el ancho natural de la línea tan pequeño que la resolución está limitada sólo por el analizador. Esta técnica posee sensibilidad superficial debido al pequeño valor de la profundidad de escape de los fotoelectrones (λ) y la alta resolución posibilita la observación de los orbitales de valencia. A diferencia de XPS la caracterización e interpretación de las influencias químicas no es inmediata, si bien la identificación de las emisiones asociadas a adsorbatos suele ser muy simple. Cuando se utiliza la radiación incidente del Helio I (HeI = 21.2 eV) el rango de energías cinéticas de los fotoelectrones emitidos es ~ 16 eV ($h\nu - \Phi_A$), que debido al fondo de electrones inelásticos y secundarios, la información útil queda limitada a unos 10 eV. Aunque la fotoemisión de rayos X permite la observación de los niveles de valencia de los átomos, es realmente el espectro de excitación del ultravioleta el que ofrece ventajas por su mayor resolución y el aumento de la sección eficaz de excitación.

La fotoemisión ultravioleta con resolución angular (*ARUPS*, del inglés *Angle Resolved UPS*) permite estudiar la naturaleza de los orbitales atómicos y moleculares asociados a la geometría de los átomos de la superficie de un monocristal. Se puede obtener información de la estructura de bandas del material. Esta técnica consiste en la obtención de espectros de fotoemisión resueltos en ángulo a diferentes ángulos de detección θ , para una dirección azimutal de emisión (ϕ).

2.3.2. Proceso de fotoionización en sólidos

Conceptualmente, el proceso de fotoemisión en sólidos es equivalente al explicado en la sección 2.2.2 para XPS. A través del proceso de fotoionización, originado por fotones UV (~ 10 eV a 100 eV), se pueden ionizar los estados más

externos de átomos, moléculas y sólidos. Se considera un sistema con N electrones, el cual es ionizado por un fotón de energía $h\nu$. Después de la ionización, el sistema queda con $N-1$ electrones y se mide la energía cinética E_{kin} del electrón emitido. Por conservación de la energía

$$E(N) + h\nu = E(N-1) + E_{kin} \quad (2.3.1)$$

ó reordenando,

$$E_{kin} = h\nu - [E(N-1) - E(N)] \quad (2.3.2)$$

donde $E(N)$ y $E(N-1)$ denotan la energía del sistema con N y con $N-1$ electrones, respectivamente, y su diferencia $[E(N-1) - E(N)]$ es la energía de enlace del fotoelectrón medida respecto del nivel de vacío.

Cuando un fotón de energía $h\nu$ incide sobre una superficie, se excita un electrón de la banda de valencia con energía de enlace E_B respecto del nivel de Fermi E_F , y se obtiene un fotoelectrón cuya energía cinética es E_{kin} . En la Figura 2.6 se muestra un esquema de niveles de energía válido tanto para UPS como XPS. La muestra y el analizador poseen funciones trabajo Φ_M y Φ_A , respectivamente. Tanto la muestra como el analizador se encuentran al potencial de tierra, y por lo tanto sus niveles de Fermi coinciden. Refiriendo las energías de los estados al nivel de Fermi, la energía cinética de un fotoelectrón en el vacío respecto a la muestra es:

$$E_{kin}(M) = h\nu - E_B - \Phi_M, \quad (2.3.3)$$

mientras que la energía cinética medida, correspondiente a la energía del fotoelectrón en el nivel de vacío del analizador es:

$$E_{kin}(A) = h\nu - E_B - \Phi_A. \quad (2.3.4)$$

Los electrones que provienen del nivel de Fermi se caracterizan por poseer energía de enlace cero ($E_B = 0$), de modo que el arranque de emisión correspondiente al nivel de Fermi se obtiene a una energía cinética de:

$$E_{kin}(M) = h\nu - \Phi_M. \quad (2.3.5)$$

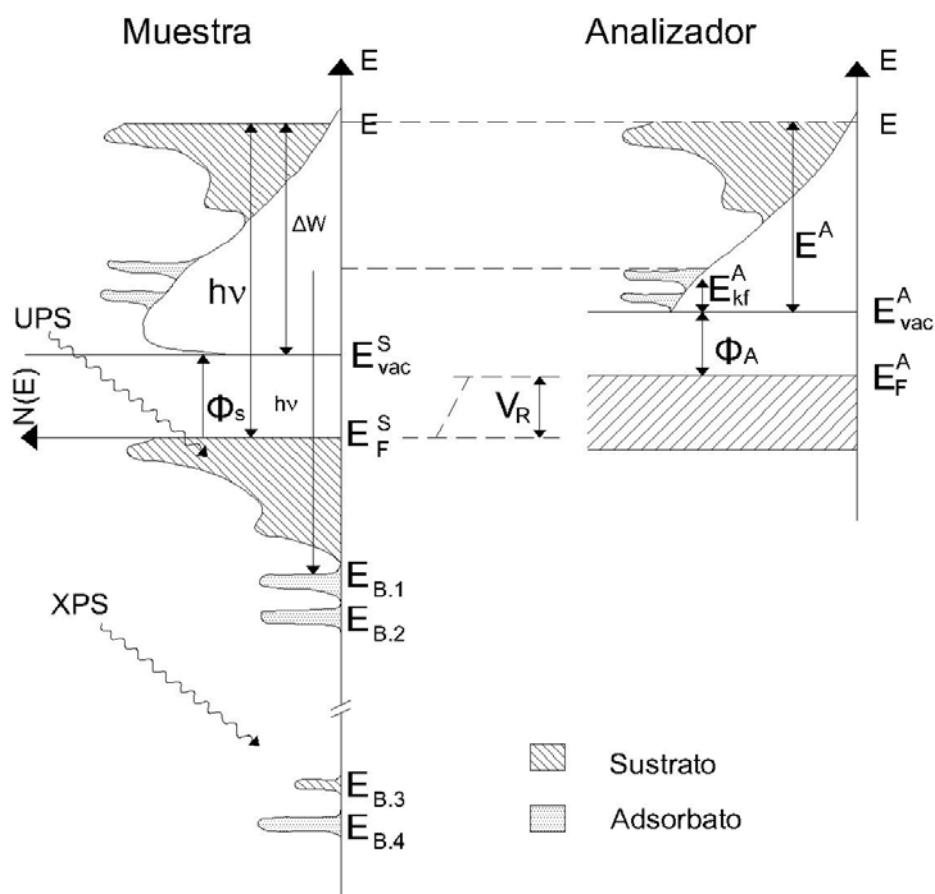


Figura 2.6: Diagrama esquemático de los procesos de fotoexcitación y análisis. Ilustra el hecho de que la densidad de estados iniciales se refleja en la distribución de energía de los fotoelectrones emitidos. E_{kin} es la energía cinética respecto del nivel de vacío E_v ; E_B es la energía de ligadura respecto del nivel de Fermi E_F ; Φ es la función de trabajo; V_R es el potencial de retardo (rampa del analizador) y los índices M y A denotan a la muestra y al analizador respectivamente.

En el proceso de medición se introduce el potencial de retardo V_R (rampa del analizador) aplicado al sólido y al analizador, y la función trabajo del analizador Φ_A (Figura 2.6). De esta forma, la energía cinética de los fotoelectrones está dada por:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_M = V_R + \Phi_A - \Phi_M \quad (2.3.6)$$

y la energía de enlace:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_M. \quad (2.3.7)$$

Remplazando la expresión 2.3.6 en 2.3.7 se tiene que:

$$E_B = h\nu - V_R - \Phi_A + \cancel{\Phi_M} - \cancel{\Phi_M} = h\nu - V_R - \Phi_A \quad (2.3.8)$$

donde $h\nu$ es 21.2 eV (HeI), V_R es el potencial de retardo (medido por el analizador) y Φ_A es la función trabajo del analizador.

El arranque de emisión del nivel de Fermi determina el origen de la escala de energía. La emisión entre el nivel de Fermi y unos cuantos eV por debajo refleja la densidad de estados de superficie o de volumen del material, mientras que conforme aumenta la distancia al nivel de Fermi se observa un aumento de intensidad que se debe a la emisión secundaria. La máxima energía cinética corresponde a los electrones provenientes del nivel de Fermi (con energía de enlace de 0 eV con respecto al nivel de Fermi):

$$E_{kin})_{m\acute{a}x} = h\nu - \Phi_M. \quad (2.3.9)$$

Mientras que la mínima energía cinética es cero y corresponde a los últimos electrones secundarios que pueden abandonar la superficie. Por consiguiente, el ancho del espectro de distribución de energía cinética ΔE no depende del

analizador y está dado por la diferencia de la máxima energía cinética ($h\nu - \Phi_M$) menos la mínima (cero):

$$\Delta E = [E_{kin})_{m\acute{a}x} - E_{kin})_{m\acute{i}n}] = h\nu - \Phi_M. \quad (2.3.10)$$

Por otra parte, el ancho de distribución de energía (ΔV_R) medido por el analizador tiene en cuenta el potencial de retardo (V_R), y es el que corresponde a la diferencia entre el máximo: $V_{Rm\acute{a}x} + \Phi_A = h\nu$, y el mínimo: $V_{Rm\acute{i}n} + \Phi_A = \Phi_M$

Esto implica que:

$$\Delta V_R = V_{Rm\acute{a}x} - V_{Rm\acute{i}n} = h\nu - \Phi_M, \quad (2.3.11)$$

y que:

$$V_{Rm\acute{i}n} = \Phi_M - \Phi_A, \quad (2.3.12)$$

donde $V_{Rm\acute{i}n}$ corresponde a electrones emitidos con $E_{kin} = 0$. Este valor puede ser positivo o negativo.

Como la energía del fotón es conocida y el ancho total de la curva de distribución de energía se puede medir directamente, se puede calcular la función trabajo de la muestra a partir de la expresión:

$$\Phi_M = h\nu - \Delta E. \quad (2.3.13)$$

En el caso de que sólo interesen las variaciones de la función trabajo, basta evaluar los corrimientos en la cola de secundarios puesto que el arranque del nivel de Fermi permanece fijo.

Una dificultad importante aparece como consecuencia de los electrones secundarios que se producen en el mismo espectrómetro, y que suelen

manifestarse como un pequeño pico a mayor energía cinética que los secundarios verdaderos o en otros casos, como un cambio de pendiente en la caída de la emisión. Con el objeto de separar esta contribución indeseada basta polarizar la muestra negativamente con respecto al espectrómetro. De esta manera, todo el espectro proveniente de la muestra se desplaza hacia mayores energías cinéticas, mientras que el fondo de secundarios del espectrómetro no se desplaza, lo que permite separar ambas contribuciones. Con este método de determinación de la función trabajo se obtiene una precisión de 50 meV si se registran el nivel de Fermi y el corte de secundarios con suficiente resolución, y para detección en dirección normal a la superficie.

2.3.3. Fotoemisión UV resuelta en ángulo

Considerando el momento del fotón, los electrones en un sólido cristalino están caracterizados por poseer una energía E y vector de onda k determinado. Los vectores de onda k describen al momento del electrón en el estado final afuera del sólido. La relación de dispersión $E(k)$ describe la estructura de bandas del sólido. En el proceso de fotoemisión, se debe satisfacer la conservación de energía y momento:

$$E_f(k_f) - E_i(k_i) = h\nu \quad (2.3.14)$$

donde los índices i y f denotan los estados inicial y final respectivamente, y

$$k_f - k_i = k_{ph} . \quad (2.3.15)$$

El momento del fotón k_{ph} esta dado por:

$$k_{ph} = \frac{h\nu}{c}n \quad (2.3.16)$$

donde n es el vector unidad que describe la dirección del haz de luz.

Debido a que los átomos en un sólido cristalino están dispuestos en un arreglo periódico regular, se considera el problema de un electrón en un potencial V periódico, lo cual implica que:

$$V(r+R) = V(r) \quad (2.3.17)$$

con $R = N_1a_1 + N_2a_2 + N_3a_3$ donde a_i representan los vectores primitivos y N_i son números enteros. La transformada de Fourier de V se expresa como:

$$V(r) = \sum_G V_G \exp(iGr) \quad (2.3.18)$$

donde G son los vectores de la red recíproca y V_G las respectivas componentes de Fourier de V . De esta manera, teniendo en cuenta la simetría traslacional del sólido se tiene que la conservación de momento está dada por:

$$k_f = k_i + G_B, \quad (2.3.19)$$

siendo G_B el vector de la red recíproca y el vector k se puede restringir a la primera zona de Brillouin. Esto permite que el proceso de fotoemisión sea ilustrado en el esquema de la zona reducida. Usando los vectores G adecuados, todas las bandas están proyectadas dentro de la primera zona de Brillouin y sólo las transiciones verticales están permitidas en una estructura de banda ($k_f \approx k_i$). Así, el espectro de UPS exhibe picos característicos de estas transiciones. Un cálculo del estado inicial $E(k)$ se realiza de la siguiente manera: La variación de la normal de la superficie de la muestra respecto al analizador establece los vectores de onda paralelo $k_{//}$ y perpendicular k_{\perp} del electrón

emitido con energía cinética E_{kin} , medida con el analizador. Considerando al electrón libre, la relación entre el vector de onda y la energía es:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{//}^2 + k_{\perp}^2). \quad (2.3.20)$$

Por conservación de la energía:

$$E_f = E_i + h\nu. \quad (2.3.21)$$

Tomando la energía de Fermi E_F como referencia se tiene que:

$$E_{kin} = E_f - \Phi_A. \quad (2.3.22)$$

Atravesando la superficie, las componentes paralelas del vector de onda del electrón en el estado final, en el interior y exterior del sólido, están relacionadas mediante:

$$k_{f//}^i = k_{f//}^{\circ} - G_s \quad (2.3.23)$$

siendo G_s el vector de la red recíproca de la superficie. Usando las ecuaciones 2.3.18 y 2.3.22, la correlación del estado inicial $k_{i//}$ y el medido $k_{f//}^{\circ}$ es:

$$k_{i//} = k_{f//}^{\circ} - G_s - G_{B//} \quad (2.3.24)$$

donde $G_{B//}$ es la componente paralela del vector de la red recíproca del volumen transferido desde el sólido en la fotoexcitación, y para las energías:

$$E_i = E_{kin} + \Phi_A - h\nu. \quad (2.3.25)$$

En un espectro de emisión normal $k_{f//}^{\circ} = 0$, entonces:

$$k_{i//} = -G_s - G_{B//}. \quad (2.3.26)$$

El espectro resultante consiste en una serie de bandas, cada una de las cuales está asociada a un estado electrónico inicial o a un estado orbital particular (o puede comprender el solapamiento de ambos).

Las superficies de los materiales presentan propiedades diferentes a las del volumen del sólido, entre ellas las propiedades electrónicas. Esto se debe a la desaparición de parte de las simetrías existentes en el interior del sólido. En el caso de los cristales, la interrupción abrupta de la periodicidad provoca un cambio en el entorno de los átomos que se encuentran en las capas atómicas cercanas a la superficie. La simetría traslacional sólo existe en el plano de la superficie (periodicidad bidimensional (2D)). En la dirección perpendicular a la superficie la periodicidad se rompe [14-16].

Con el objetivo de obtener información sobre la estructura electrónica de los estados de superficie ocupados de un sistema, se utiliza la espectroscopia de fotoemisión ultravioleta resuelta en ángulo (ARUPS). Las mediciones simultáneas del ángulo de emisión θ y de las energías cinéticas de los fotoelectrones permiten identificar $k_{||}$, el vector de onda paralelo a la superficie. De esta forma, se puede investigar la dispersión de la estructura de bandas electrónicas 2D, $E_{SS}(k_{||})$, para las energías de los estados electrónicos de superficie (E_{SS}).

Los parámetros geométricos esenciales para los experimentos de ARUPS se muestran en la Figura 2.7. El ángulo de incidencia α de los fotones (con energía $h\nu$), su polarización y el plano de incidencia determinan la dirección del campo eléctrico y el vector potencial A de la onda electromagnética de la luz UV con respecto a la red del cristal. El vector de onda k^{ex} de los electrones emitidos (externos al sólido) es determinado por su magnitud:

$$k^{ex} = \sqrt{2mE_{kin}} / \hbar \quad (2.3.27)$$

donde E_{kin} es la energía cinética de los electrones detectados, y por la dirección de emisión que se describe por los ángulos θ y ϕ .

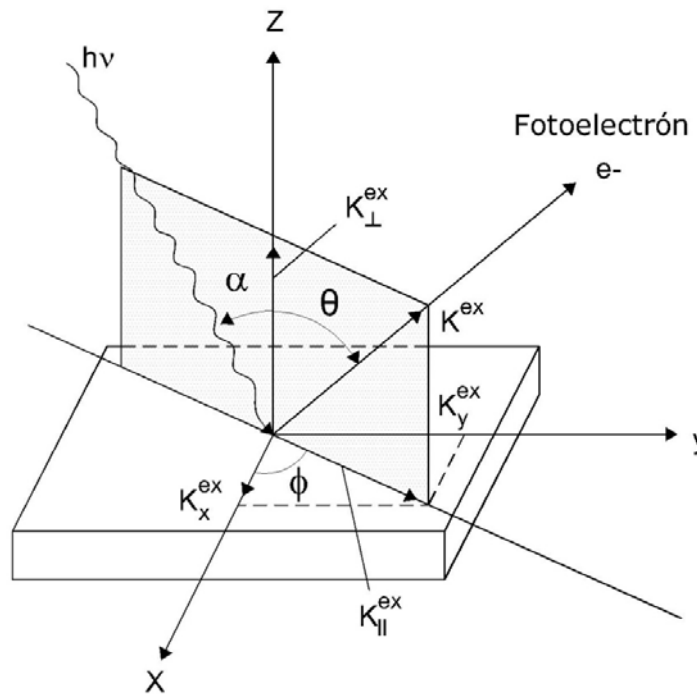


Figura 2.7: Definición de los ángulos θ y ϕ que determinan la dirección de emisión de los fotoelectrones en ARUPS, y los vectores de onda del fotón incidente ($h\nu$) y el fotoelectrón emitido (e^-).

El cálculo correcto del proceso de fotoemisión requiere un tratamiento mecánico-cuántico, en el cual un electrón es removido de un estado ocupado en el interior del sólido y depositado en el detector. Una aproximación simple es el denominado modelo de tres pasos, en el cual el proceso de fotoemisión es separado en tres partes independientes: 1) La excitación óptica de un electrón desde un estado inicial a un estado electrónico final dentro del cristal; 2) La

propagación del electrón excitado hacia la superficie; y 3) La emisión del electrón desde el sólido hacia el vacío [14].

Debido a la simetría de traslación 2D en la superficie, la transmisión del electrón a través de la superficie hacia el vacío conserva sólo la componente paralela del vector de onda $k_{//}^{ext}$ (Figura 2.8):

$$k_{//}^{ext} = k_{//}^{in} + G_{//} \quad (2.3.28)$$

donde $k_{//}^{in}$ es la componente paralela del vector de onda del electrón en el interior del cristal. Para un electrón en el vacío, la relación entre el valor de k_{\perp}^{ext} y la energía cinética E_{kin} es:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2 k_{ext}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{\perp}^{ext2} + k_{//}^{ext2}) = E_f - E_{vac}. \quad (2.3.29)$$

Con la función trabajo $\Phi = E_{vac} - E_F$ y la energía de enlace E_B (BE positiva) referida al nivel de Fermi E_F se tiene que:

$$h\nu = E_f - E_i = E_{kin} + \Phi + E_B. \quad (2.3.30)$$

A partir de las ecuaciones 2.3.27 y 2.3.30, y considerando que $k_{//} = k^{ext} \text{sen}\theta$, la componente paralela a la superficie afuera del cristal, determinada mediante los parámetros experimentales, es:

$$k_{//}^{ext} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{h\nu - E_B - \Phi_M} \text{sen}\theta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} E_{kin} \text{sen}\theta \quad (2.3.31)$$

donde E_B es la energía de enlace medida relativa al nivel de Fermi E_F y E_{kin} es la energía cinética respecto del nivel de vacío E_{vac} ; $h\nu$ es la energía del fotón; Φ_M es la función trabajo de la muestra y θ es el ángulo polar de emisión

medido respecto de la normal a la superficie. Así, de acuerdo a la relación 2.3.28, conociendo $k_{//}^{ext}$ se determina $k_{//}^{in}$.

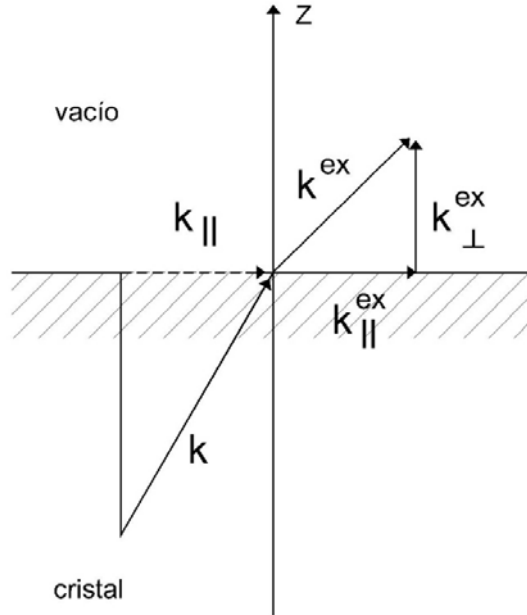


Figura 2.8: Conservación de la componente paralela a la superficie del vector de onda k_{\parallel} para la transmisión del electrón emitido a través de la superficie.

Por otra parte, debido al potencial microscópico interno de superficie V_0 , la componente k_{\perp} del electrón en el interior del sólido no se conserva en la transmisión a través de la superficie. La componente en el exterior del cristal está determinada por la conservación de la energía, de acuerdo a 2.3.29 como:

$$k_{\perp}^{ex} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin} - (k_{//} + G_{//})^2} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \cos \theta. \quad (2.3.32)$$

Las componentes k_{\perp} y k_{\perp}^{ex} , en el interior y en el exterior del cristal, están relacionadas a través de la conservación de la energía y el potencial interno V_0 .

Considerando una simple aproximación, la parábola del electrón libre para los estados finales:

$$E_f(k_{\perp}) \approx \hbar^2 \frac{k_{\perp}^2}{2m^*}. \quad (2.3.33)$$

La energía cinética del electrón en el vacío esta dada por:

$$E_{kin} = \hbar^2 \frac{k_{\perp}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m^*} + V_0. \quad (2.3.34)$$

Sin un conocimiento detallado de la estructura de bandas electrónicas para energías por encima del nivel de vacío y del potencial microscópico interno V_0 , la información sobre la componente del vector de onda perpendicular no puede ser obtenida.

En resumen, los espectros de ARUPS permiten obtener la estructura de bandas del sólido en la superficie. Así, con cada valor de energía cinética medido correspondiente a los picos de cada espectro, definiendo la dirección de emisión (θ, ϕ) , se obtiene la relación de dispersión $E_i = F(k_{\parallel})$.

2.4. Espectroscopia de iones dispersados y de átomos emitidos (ISS y DRS)

2.4.1 Introducción

La espectroscopia de iones dispersados de baja energía (*LEIS* o *ISS*, del inglés *Low Energy Ion Scattering Spectroscopy* o *Ion Scattering Spectroscopy*) es una

técnica que permite estudiar la composición elemental y la estructura atómica de una superficie [17-19]. Esta técnica consiste en bombardear la superficie de una muestra con iones a bajas energías (0.5 - 10 keV) y analizar la distribución en energía de las partículas dispersadas en un ángulo fijo. Si se estudian los átomos de la superficie emitidos en colisiones primarias, la técnica se denomina espectroscopia de átomos emitidos (*DRS* del inglés *Direct Recoil Spectroscopy*) [18,19]. Examinando el espectro de energía de los átomos emitidos y de los proyectiles dispersados en un ángulo fijo, se observan picos a energías características que se relacionan directamente con la masa de los átomos de la superficie. En superficies cristalinas, las intensidades de estos picos varían fuertemente con la dirección de incidencia del haz. En esta sección se describe como se relacionan estas variaciones con la estructura atómica de la superficie.

Estas técnicas emplean iones con energías primarias bajas por dos razones fundamentales. La primera es la alta sección eficaz en la interacción elástica ion-átomo en el caso de ISS. Las trayectorias de los iones proyectados forman “conos de sombra” con radios típicos del orden de las distancias interatómicas, impidiendo que el proyectil penetre muchas capas. El segundo motivo es la alta probabilidad de neutralización de los iones de gases nobles para energías de unos pocos keV. Esto resulta en una sensibilidad muy alta a la superficie. Sólo los iones que interaccionan con la primera capa de átomos de la superficie tienen probabilidad de sobrevivir como tales y pueden ser detectados por el analizador. Un alto porcentaje de las partículas son neutras y no pueden ser detectadas empleando analizadores de energía electrostáticos. En este caso, dada la baja probabilidad de supervivencia como iones, son necesarias dosis altas de irradiación que pueden dañar la superficie. Una opción consiste en utilizar la técnica de análisis por tiempo de vuelo (*TOF*, del inglés *time of flight*) con la cual es posible detectar tanto las partículas neutras como las ionizadas

reduciendo la dosis de irradiación. El daño producido en la superficie puede reducirse en estas condiciones a menos del 1 % de monocapa y la técnica es (casi) no destructiva. El método de TOF presenta la ventaja adicional de que las intensidades de los proyectiles dispersados y de los átomos emitidos son independientes de los procesos de intercambio de carga, simplificando el análisis cuantitativo y de la geometría de la superficie [18]. Así, con TOF se pueden estudiar los procesos de intercambio de carga, separando las contribuciones de iones de las de átomos neutros, y obtener las fracciones de iones en los proyectiles dispersados y en los átomos emitidos. Estas fracciones permiten analizar las probabilidades de transición electrónica y obtener información sobre la interacción entre los estados electrónicos del proyectil (o del átomo emitido) y los estados electrónicos de la superficie.

2.4.2 Caracterización de masas - Modelo de colisión simple

Teniendo en cuenta que en ISS las energías cinéticas de los proyectiles y de las partículas involucradas en la colisión están por encima de las centenas de eV, mientras que las energías de ligadura en el sólido son típicamente de algunos eV, la colisión primaria ión - átomo de la superficie puede describirse dentro de un modelo de colisión binaria [18]. En función de esto, se considera una colisión elástica (clásica y no relativista) entre dos partículas, una de ellas inicialmente en reposo en el sistema de laboratorio (Figura 2.9). Por conservación de energía y de impulso en la colisión se obtiene la energía final del proyectil E_p [20]:

$$E_p = E_0 \frac{\left(\cos \delta_p \pm \sqrt{A^2 - \text{sen}^2 \delta_p} \right)^2}{(A+1)^2} \quad (2.4.1)$$

con $A = M_B / M_p$, el cociente entre las masas del blanco (M_B) y del proyectil (M_p), E_0 la energía inicial del proyectil y δ_p el ángulo de dispersión del proyectil. Si la masa del proyectil es menor a la masa del blanco ($M_p < M_B$, $A > 1$), sólo corresponde el signo positivo y δ_p puede variar entre 0° y 180° . En cambio, si $M_p > M_B$ ($A < 1$) ambos signos son válidos y existe un ángulo de dispersión máximo.

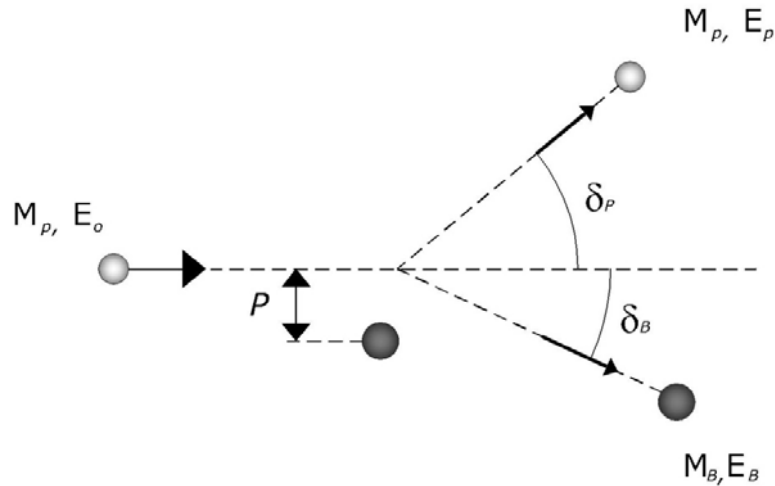


Figura 2.9: Diagrama esquemático de una colisión entre dos partículas, en el sistema de laboratorio.

De la misma manera, se puede obtener la energía del átomo blanco eyectado (*recoil*):

$$E_B = E_0 \frac{4}{(A+1)^2} A \cos^2 \delta_p \quad (2.4.2)$$

siendo δ_B el ángulo de dispersión del átomo blanco.

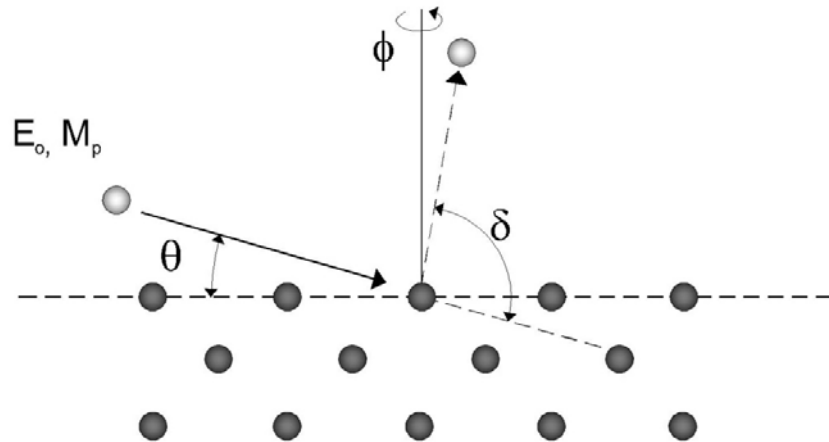


Figura 2.10: Esquema de la dispersión de un proyectil atómico en la superficie de un cristal. En el proceso también se pueden emitir átomos de la superficie.

Cuando se irradia la superficie de un sólido cristalino con un haz de iones monoenergético (E_0) y de masa M_p como se describe en la Figura 2.10, la dispersión de los iones se puede representar como una secuencia de colisiones binarias. Considerando que el tiempo de interacción es pequeño comparado con los períodos asociados a los fonones del sólido, la aproximación anterior es válida [18]. Además, se puede realizar un tratamiento clásico de la colisión debido a que la longitud de onda de De-Broglie del ión incidente es pequeña comparada con las distancias interatómicas. El espectro de energía de los átomos del blanco emitidos y de los proyectiles dispersados, en un ángulo fijo δ (Figura 2.10), presenta una serie de picos a energías características dependiendo de las condiciones de incidencia del haz. Los valores de estas energías coinciden con los calculados usando las ecuaciones 2.4.1 y 2.4.2. De acuerdo con estas ecuaciones, para un ángulo de dispersión fijo, la energía de los proyectiles

dispersados o de los átomos emitidos en colisiones únicas sólo depende del cociente entre las masas. De esta manera, estudiando la energía de las partículas se pueden identificar las masas de los átomos de la superficie.

Por otra parte, el método de tiempo de vuelo [21] consiste en medir el tiempo que tardan las partículas en recorrer una distancia L (fija y conocida) entre la muestra y el detector, con lo cual se puede obtener la velocidad de la partícula y con ésta su energía cinética. Empleando las ecuaciones 2.4.1 y 2.4.2 se calculan los tiempos de vuelo del proyectil (t_p) y del átomo blanco (t_B):

$$t_p = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{M_p L^2}{E_p}} \quad ; \quad t_B = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{M_B L^2}{E_B}} \quad (2.4.3)$$

La técnica de tiempo de vuelo permite también estudiar los átomos del blanco emitidos en colisiones únicas con el proyectil (*recoils*) con energías dadas por la ecuación 2.4.2. En este caso, el detector debe estar a $\delta < 90^\circ$.

A través de estas técnicas, identificar las masas de los átomos de la superficie se realiza en forma directa. Sin embargo, relacionar las intensidades con la densidad de átomos es más complejo. Esto se debe a que en ciertas condiciones de incidencia del haz se producen enfoques de las trayectorias sobre los átomos, que impiden que la intensidad sea directamente proporcional a la densidad de átomos en la superficie y a la correspondiente sección eficaz. En resumen, el análisis de los espectros permite identificar las masas presentes en la superficie, tanto de las especies livianas como de las pesadas. En especial, con DRS se logra detectar el H adsorbido en la superficie, lo cual no es posible con otras técnicas convencionales de análisis de superficies.

2.4.3. Caracterización de la estructura atómica mediante ISS

Una de las principales aplicaciones de ISS es la posibilidad de obtener información directa de la estructura atómica de una superficie [18]. Un experimento característico consiste en medir el número de proyectiles dispersados por los átomos de la superficie en un ángulo δ en función de la dirección de incidencia del haz. Esta dirección puede indicarse por medio de los ángulos de incidencia θ y azimutal ϕ . θ es el ángulo de incidencia del haz medido respecto de la superficie, mientras que ϕ corresponde al ángulo medido en la superficie entre la línea del haz y una dirección principal del cristal. El ángulo δ (ángulo de *scattering*) es el que forman las direcciones de incidencia del haz y de observación del detector (Figura 2.11).

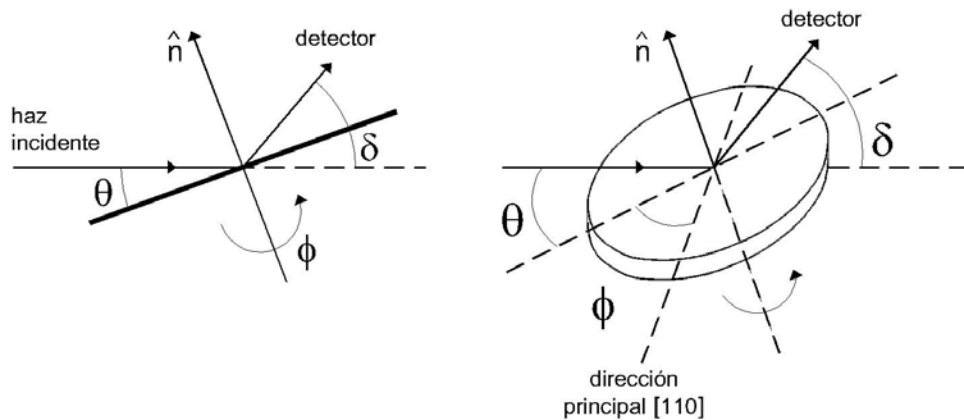


Figura 2.11: Esquema de dispersión de un proyectil por la superficie de un cristal. Se indica el ángulo de incidencia θ ; el ángulo azimutal ϕ ; y el ángulo de dispersión (o detección) δ . n corresponde a la dirección normal a la superficie.

2.4.3.a. Potenciales de interacción

Existen potenciales que poseen un término de tipo Coulomb ($1/r$) multiplicado por una función de apantallamiento Φ , los cuales pueden describir la dispersión de un ión de carga nuclear Z_1 por un átomo de la superficie de carga Z_2 . El término de Coulomb considera la repulsión entre las dos cargas puntuales (Z_1 y Z_2), mientras que la función de apantallamiento Φ tiene en cuenta la influencia de las nubes electrónicas. Estos potenciales se pueden escribir como (en unidades cgs) [20]:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (2.4.4)$$

donde a representa la longitud de apantallamiento. En ISS se suele emplear la función de apantallamiento propuesta por Molière [20] usando la aproximación de Thomas-Fermi:

$$\Phi\left(\frac{r}{a}\right) = 0.35 \exp\left(-0.3 \frac{r}{a}\right) + 0.55 \exp\left(-1.2 \frac{r}{a}\right) + 0.1 \exp\left(-6.0 \frac{r}{a}\right) \quad (2.4.5)$$

con la longitud de apantallamiento dada por Firsov [22]:

$$a = \frac{0.4685}{\left(\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}\right)^{\frac{2}{3}}} [\text{Å}]. \quad (2.4.6)$$

La longitud de apantallamiento de Firsov se suele multiplicar por una constante C , en el rango de energía empleado en ISS. Esta constante permite calibrar el potencial de interacción para poder ajustar los datos experimentales. En general C toma valores entre 0.6 y 0.8 [18].

2.4.3.b. Efectos de sombra y enfoque

El potencial repulsivo existente entre el ión incidente y un átomo del blanco forma una región detrás del átomo blanco donde el proyectil no puede acceder. A esta región se la denomina comúnmente como “cono de sombra”. La formación de esta región genera una concentración o “enfoque” de las trayectorias en los bordes del cono. Esta acumulación de trayectorias se describe a partir de la densidad de partículas $F(Y)$ en un punto X detrás del átomo blanco (Y es la posición de la asíntota saliente a una distancia X detrás del átomo blanco). Para un dado parámetro de impacto p (distancia entre el proyectil y el átomo blanco en la interacción) se tiene una cantidad de partículas incidentes:

$$F_i 2\pi p dp \tag{2.4.7}$$

donde F_i es la densidad de partículas incidentes que se supone constante. Este número de partículas, luego de la dispersión por el blanco, se transforma en:

$$F(Y) 2\pi Y dY. \tag{2.4.8}$$

Por conservación de partículas ambas expresiones son iguales, lo que resulta en:

$$F(Y) = F_i \left| \frac{dp}{dY} \right| \frac{p}{Y}. \tag{2.4.9}$$

El término dp/dY se anula cuando Y coincide con el borde del cono de sombra, y por lo tanto $F(Y)$ diverge (sección 2.4.3.c).

Si se considera un haz de iones que incide sobre una fila de átomos equiespaciados, como se observa en las Figuras 2.12 (a) y (b), la distribución de las trayectorias varía considerablemente dependiendo del ángulo de incidencia

θ . El objetivo del análisis estructural basado en ISS es relacionar la estructura atómica con las intensidades de proyectiles medidas. El análisis de las distribuciones de las trayectorias se simplifica si el detector se coloca en un ángulo de dispersión grande ($\delta > 90^\circ$). Como se observa en la Figura 2.12 (a), para ángulos de incidencia pequeños cada átomo de la fila se encuentra dentro del cono de sombra del átomo vecino. La superposición de los conos de sombra impide que se produzcan colisiones con parámetro de impacto pequeño (p), los proyectiles se dispersan por medio de una serie de colisiones “suaves” y con p grandes. En estas condiciones, todas las trayectorias se concentran en la dirección especular y no hay proyectiles dispersados en ángulos grandes. Por el contrario, aumentando θ , se llega a la condición de la Figura 2.12 (b), donde los bordes de los conos de sombra se encuentran más cerca de los átomos vecinos. En este caso, existen colisiones “violentas”, con p pequeño y hay proyectiles dispersados en ángulos grandes. De estas consideraciones se deduce que para una dada posición del detector, existe un ángulo de incidencia “crítico” (θ_c) a partir del cual los proyectiles pueden llegar al detector por medio de una colisión única.

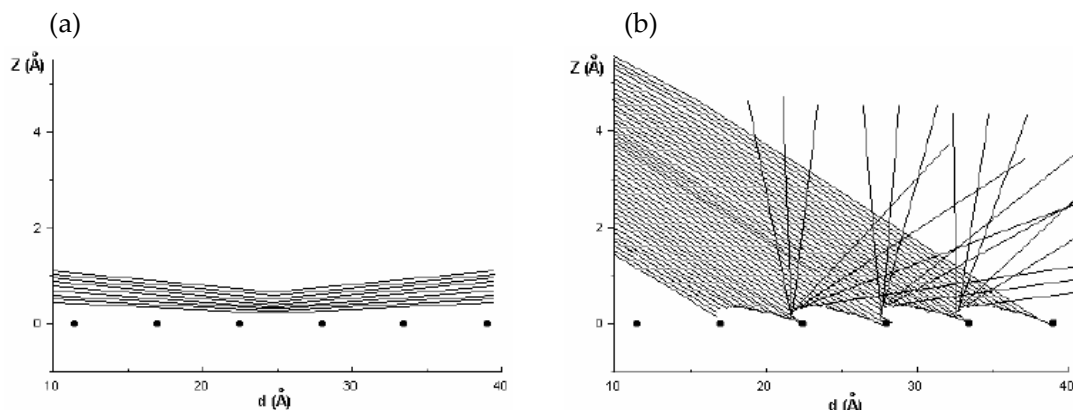


Figura 2.12: Esquema representativo de las trayectorias de un haz de iones incidiendo sobre una fila de átomos, para dos ángulos de incidencia distintos (a) y (b).

En la Figura 2.13 se muestra la condición de incidencia, donde el borde del cono de sombra coincide con el parámetro de impacto p necesario para que se produzca la dispersión en δ . En este ángulo θ_c , la intensidad de los proyectiles dispersados hacia el detector (δ) aumenta bruscamente, producto de la concentración de las trayectorias en el borde del cono. De esta Figura se deducen las siguientes relaciones:

$$Y_s = p + d \operatorname{sen}(\theta_c) \quad (2.4.10)$$

$$X_s = d \cos(\theta_c) \quad (2.4.11)$$

con Y_s y X_s las coordenadas del cono de sombra y d la distancia entre los átomos. Estas ecuaciones permiten obtener d conociendo la forma del cono de sombra (Y_s [X_s]) y el ángulo crítico θ_c .

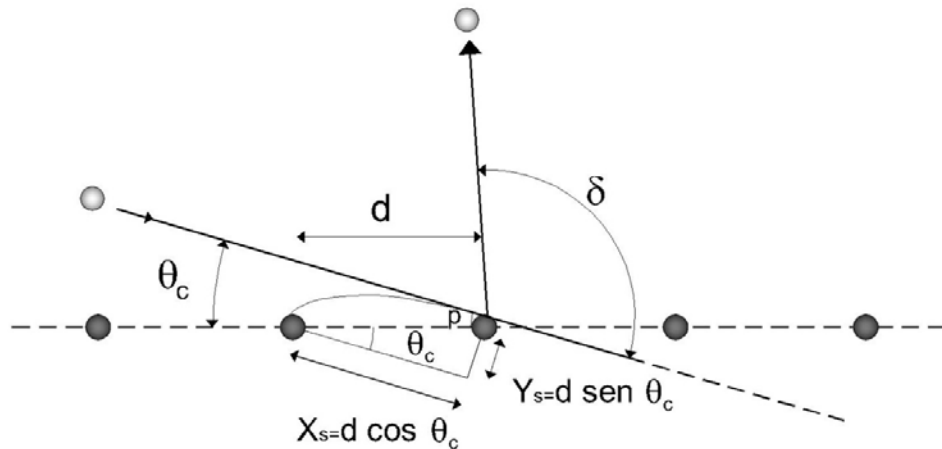


Figura 2.13: Condición de enfoque, caracterizada por el ángulo de incidencia crítico θ_c .

Además del barrido de incidencia descrito anteriormente, existe una variante que consiste en fijar el ángulo de incidencia θ y variar el ángulo azimutal ϕ . En un barrido azimutal se observará una estructura que está relacionada con las direcciones cristalinas. A lo largo de estas direcciones, los átomos estarán alineados con una distancia d que define un ángulo crítico. Si para este θ particular los átomos se encontraran dentro de los conos de sombra no habría dispersión en δ grandes. Esto dará un mínimo para la corriente dispersada. Por otra parte, si el ángulo ϕ no coincide con una dirección cristalina principal, d es grande, y en general los átomos estarán fuera del cono de sombra. En resumen, los barridos azimutales proporcionan información de la simetría de la superficie, posibilitando identificar las direcciones principales de la muestra.

Los proyectiles dispersados en los átomos de capas más profundas pueden ser desviados por otro átomo en su trayectoria hacia el detector. De esta manera, se forma una región detrás del segundo átomo (“cono de bloqueo”), donde los proyectiles no pueden acceder. Los conos de bloqueo, a diferencia de los conos de sombra, se forman por un haz divergente como se observa en la Figura 2.14. Para que los proyectiles dispersados en los átomos de las capas más internas sean detectados, se necesita apartar el detector un ángulo ψ_c respecto a la dirección internuclear.

En resumen, midiendo la intensidad de los picos en función de θ se observan aumentos cada vez que se alcanza la condición dada por las ecuaciones 2.4.10 y 2.4.11, de donde se obtienen los ángulos críticos. El ángulo crítico θ_c presenta un valor mayor cuando la dirección es más compacta (menor d). Los barridos azimutales permiten identificar estas direcciones principales. Cuando los valores de θ son bajos, los conos de sombra impiden que los proyectiles penetren dentro del sólido y la información que se obtiene es

únicamente de la primera capa de átomos. Por otra parte, a valores de θ grandes los conos de bloqueo impiden que los proyectiles dispersados en los átomos de las capas más profundas lleguen al detector. Así, mediante los ángulos críticos se obtiene la distancia que separa a dos átomos consecutivos a lo largo de la dirección azimutal donde se realiza el barrido. Para esto es necesario obtener una expresión para el cono de sombra, $Y_s [X_s]$.

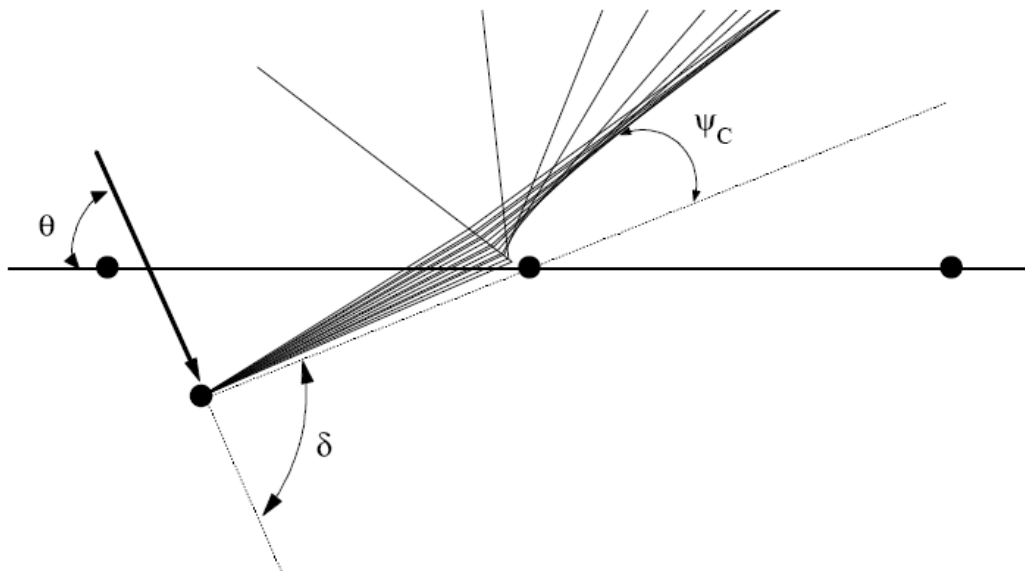


Figura 2.14: Esquema de un cono de bloqueo formado por la colisión de un haz divergente. El ángulo crítico ψ_c corresponde al ángulo mínimo que se debe mover el detector para medir la señal proveniente de la segunda capa.

2.4.3.c. Expresión para el Cono de sombra y de bloqueo

Para obtener una expresión del cono de sombra, en la Figura 2.15 se muestran las asíntotas de una trayectoria para un proyectil que incide con un parámetro de impacto p_1 y se dispersa en un ángulo δ_1 . La posición Y de la

asíntota saliente a una distancia X detrás del átomo blanco se puede escribir como:

$$Y = p_1 + (X + x_T) \tan(\delta_1) \quad (2.4.12)$$

donde x_T representa el retroceso del átomo blanco. Tanto x_T como δ_1 dependen del parámetro de impacto, con la energía incidente y las masas del proyectil y del blanco fijas. Suponiendo que δ_1 es pequeño y que x_T se puede despreciar frente a X , la expresión 2.4.12 se simplifica a:

$$Y = p_1 + X\delta_1. \quad (2.4.13)$$

Esta aproximación es válida puesto que la trayectoria en un punto X del orden de las distancias interatómicas d es mucho más grande que x_T . Además, el ángulo de dispersión del proyectil en el átomo que forma el cono de sombra es pequeño (δ_1 , Figura 2.15).

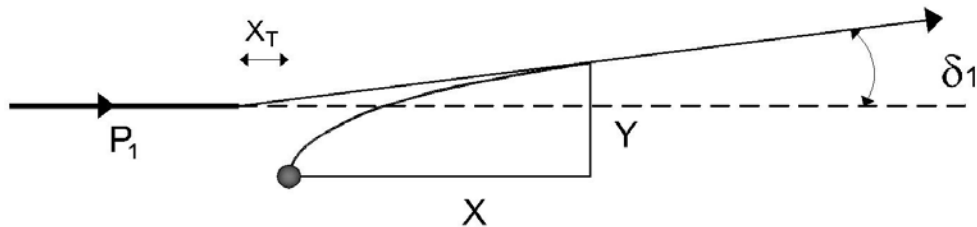


Figura 2.15: Esquema de las asíntotas de una trayectoria de un haz incidente paralelo para una colisión con parámetro de impacto p_1 . X e Y representan las coordenadas de la asíntota saliente, tomando como origen de coordenadas la posición del átomo blanco.

La trayectoria forma un cono de sombra en el punto (Y_s, X_s) donde Y es mínimo con respecto a p_1 . En consecuencia, se debe cumplir que:

$$\left. \frac{dY}{dp_1} \right|_{X=X_s} = 1 + X_s \frac{d\delta_1}{dp_1} = 0. \quad (2.4.14)$$

Mediante esta ecuación se obtiene X_s y además utilizando la ecuación 2.4.13 se adquiere Y_s :

$$X_s = \frac{-1}{d\delta_1/dp_1} \quad ; \quad Y_s [X_s] = p_1 + X_s \delta_1. \quad (2.4.15)$$

En resumen, para obtener la expresión del cono de sombra se requiere conocer cómo depende el ángulo de dispersión δ_1 con el parámetro de impacto p_1 . En el caso del potencial de Coulomb, considerando que δ_1 es pequeño se obtiene una expresión para $Y_s^{Coul} [X_s]$ [18]:

$$Y_s^{Coul} [X_s] = 2\sqrt{Z_1 Z_2 e^2 X_s / E_p}. \quad (2.4.16)$$

El potencial de Coulomb no es válido en el rango de energías empleado en ISS, sin embargo sí lo es en el caso de energías altas. Para energías bajas, Oen [24] obtuvo una expresión universal para el cono de sombra utilizando el potencial de Molière, en una aproximación válida para el caso de dispersión en un ángulo pequeño δ_1 (Figura 2.15):

$$\frac{Y_s^{Oen}}{Y_s^{Coul}} = \begin{cases} 1 - 0.12k + 0.01k^2, & 0 \leq k \leq 4.5 \\ 0.0924 - 0.182 \ln k + 0.0008k & 4.5 \leq k \leq 100 \end{cases} \quad (2.4.17)$$

donde $k = Y_s^{Coul} / a_0$, y a_0 es la longitud de apantallamiento dada por 2.4.6.

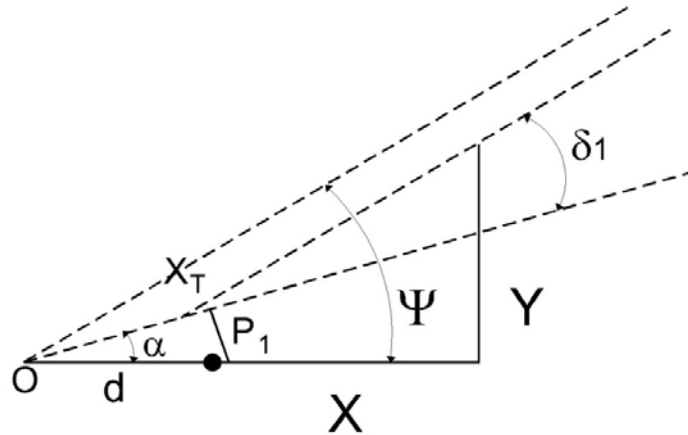


Figura 2.16: Esquema de las asíntotas de una trayectoria de un haz divergente desde una distancia d del blanco, para una colisión con parámetro de impacto p_1 .

De la misma forma que se obtiene una expresión para el cono de sombra se puede obtener una expresión para el cono de bloqueo. En la Figura 2.16 se presenta la trayectoria correspondiente a un haz divergente que se inicia en el punto O. El átomo blanco se encuentra a una distancia d y el parámetro de impacto se expresa como $p_1 = d \operatorname{sen} \alpha$. La ecuación para la asíntota de la trayectoria en un punto X es:

$$Y = (p_1 \cos \alpha - x_T \operatorname{sen} \alpha) + (p_1 \operatorname{sen} \alpha + x_T \cos \alpha + X) \tan(\delta_1 + \alpha). \quad (2.4.18)$$

Considerando las aproximaciones de que x_T es pequeño comparado con d y X , y que α es chico, la ecuación anterior se simplifica a:

$$Y = p_1 + X(\alpha + \delta_1). \quad (2.4.19)$$

La trayectoria forma un cono de bloqueo cuando Y es mínimo respecto al ángulo de emisión α :

$$\left. \frac{dY}{d\alpha} \right|_{X=X_B} = \frac{dp_1}{d\alpha} + X_B \left(\frac{d\delta_1}{d\alpha} + 1 \right) = 0, \quad (2.4.20)$$

y usando la relación $p_1 = d\alpha$ se puede escribir como:

$$\left. \frac{dY}{d\alpha} \right|_{X=X_B} = d + X_B \left(\frac{d\delta_1}{dp_1} d + 1 \right) = 0. \quad (2.4.21)$$

Mediante las ecuaciones 2.4.19 y 2.4.21 se obtiene una expresión para la coordenada del cono de bloqueo X_B y Y_B :

$$X_B = \frac{-1}{1/d + d\delta_1/dp_1} \quad ; \quad Y_B [X_B] = p_1 + X_B \left(\frac{p_1}{d} + \delta_1 \right). \quad (2.4.22)$$

Como se puede observar en estas ecuaciones, sólo aparece la dependencia de δ_1 con p_1 . Esto permite adquirir una expresión para $Y_B [X_B]$ utilizando las ecuaciones de las coordenadas del cono de sombra obtenidas anteriormente (2.4.15) [23]:

$$Y_B [X_B] = \left(1 + \frac{X_B}{d} \right) Y_S \left[\frac{X_B}{1 + X_B/d} \right]. \quad (2.4.23)$$

Cuando se deduce la ecuación del cono de sombra se supone un haz inicialmente paralelo y monoenergético. En cambio, para el caso del cono de bloqueo, se considera un haz divergente, también monoenergético. Sin embargo, en ISS el haz divergente se forma cuando el haz inicial colisiona con un átomo y se dispersa hacia el detector (Figura 2.14). En consecuencia, cada trayectoria, caracterizada por el ángulo α , posee una energía inicial distinta. El rango de ángulos α , que define el cono de bloqueo es pequeño puesto que d es grande, por lo cual la dispersión en energía del haz divergente también es chica

y puede despreciarse. Con esta aproximación se puede estimar el cono de bloqueo mediante la ecuación 2.4.23.

Por otra parte, para caracterizar la estructura atómica de una superficie se puede usar el enfoque producido por los conos de bloqueo. Así, se debe encontrar el ángulo $\psi = \alpha + \delta_1$ (Figura 2.16) necesario para apartar el detector respecto de la dirección internuclear para que coincida con los bordes del cono de bloqueo. Considerando que $p_1 = d \cdot \text{sen} \alpha \approx d\alpha$, la condición se expresa como:

$$\frac{d\psi}{d\alpha} = \frac{d(\alpha + \delta_1)}{d\alpha} = d \frac{d\delta_1}{dp_1} + 1 = 0 \quad (2.4.24)$$

donde se deduce que $d = -1/d\delta_1/dp_1$. De esta forma, empleando la ecuación 2.4.15 del cono de sombra, se alcanza una relación entre el ángulo crítico de bloqueo ψ_c y la distancia d :

$$\psi_c = \frac{Y_s[d]}{d}. \quad (2.4.25)$$

2.4.3.d. Regiones de sombra y de bloqueo

Con el objetivo de obtener información sobre las distancias interatómicas, en los experimentos de ISS se varían los ángulos de incidencia θ y azimutal ϕ . De acuerdo a esta geometría experimental, se estudian las regiones de sombra y de bloqueo en el espacio (θ, ϕ) . De esta forma, al proponer una geometría de la superficie, se requiere conocer a que ángulos θ y ϕ se observarían enfoques.

Si se considera la superficie de un monocristal con sus átomos separados una distancia d (medida a lo largo de una dirección principal), los ángulos críticos de enfoque (medidos respecto del eje internuclear), están dados por las ecuaciones 2.4.10 y 2.4.11. Usando la expresión propuesta por Oen [24], se pueden calcular todas las direcciones de incidencia (representadas por θ y ϕ) en donde el borde del cono pasa por el parámetro de impacto necesario para que ocurra la dispersión en el ángulo δ (determinado por la posición del detector). De esta forma, para cada par de átomos habrá una región, en el espacio (θ, ϕ) , cuyos bordes corresponderán a una condición de enfoque. Si los valores de θ y ϕ están “adentro” de la región, el proyectil no alcanza el parámetro de impacto p para dispersarse en la dirección del detector, lo cual significa que el átomo se encuentra dentro del cono de sombra. Por otra parte, si los valores de θ y ϕ están “afuera” de la región de sombra, el haz ilumina el átomo de manera uniforme.

Se pueden realizar los mismos cálculos con los conos de bloqueo y se obtienen las regiones de bloqueo. Por lo tanto, para un dado par de átomos, existe un rango de direcciones en el cual los proyectiles dispersados no llegan al detector (Figura 2.14). Estas direcciones están caracterizadas por el ángulo crítico de bloqueo ψ_c , determinado por la ecuación 2.4.25, medido respecto al eje internuclear. En la técnica ISS, el ángulo donde se encuentra el detector δ está fijo respecto al haz incidente. Como consecuencia, un cambio en el ángulo de incidencia implica un cambio en la dirección de observación relativo al cristal. Por lo tanto, las regiones de bloqueo también se pueden expresar en el espacio (θ, ϕ) . En síntesis, las regiones de sombra y de bloqueo determinan las condiciones de enfoque en el espacio (θ, ϕ) , permitiendo identificar los pares de átomos que participan en el proceso.

2.4.4. Caracterización de la estructura atómica mediante DRS

La espectroscopia de átomos emitidos (DRS), a diferencia de ISS, permite obtener información de los sitios de adsorbatos livianos como H, Li etc. En este caso, cuando la masa del proyectil es mayor que la del átomo blanco, existe un ángulo de dispersión máximo δ_M , dado por $\text{sen}\delta_M = M_p/M_B$.

Si el adsorbato presenta orden cristalino, la intensidad del pico correspondiente muestra fuertes variaciones debido a los procesos de sombra y enfoque ya descritos. Asimismo, en el caso que el sustrato también posea orden cristalino, las intensidades de DR correspondientes también presentan variaciones.

2.4.4.a. Variación con el ángulo de incidencia y azimutal

Cuando un haz de iones monoenergético y de masa M_p incide sobre un sólido cristalino un átomo de la superficie puede ser emitido (en una colisión única), en la dirección del detector, si se cumple la condición que se observa en la Figura 2.17. Es decir, el borde del cono de sombra debe coincidir con el parámetro de impacto para que el átomo se disperse en el ángulo deseado. Para que el átomo sea emitido hacia el vacío, a diferencia de los proyectiles, el borde del cono debe estar por “debajo” del átomo. Si el ángulo de incidencia θ es menor al correspondiente ángulo crítico, no se obtienen átomos emitidos en colisiones únicas, como ocurre en ISS. De esta manera, aumentando el valor de θ se llega a la condición de enfoque necesaria para obtener los DR.

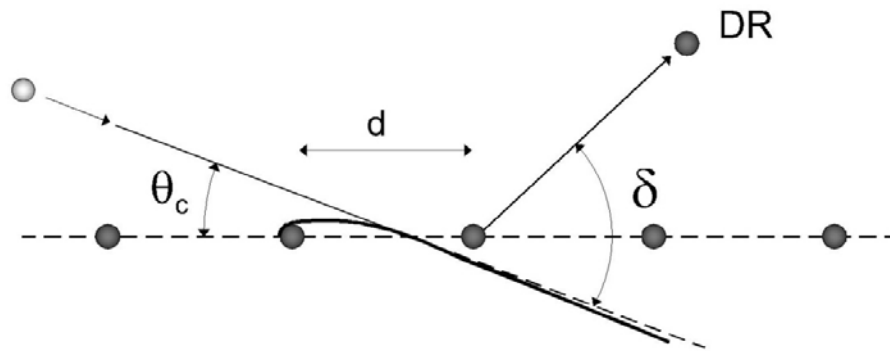


Figura 2.17: Esquema de la condición de incidencia para la emisión de un DR en un ángulo δ .

En DRS, el átomo que forma el cono de sombra dispersa al proyectil en un ángulo δ_1 pequeño, y la colisión con el segundo átomo no se produce con la energía inicial.

Es importante mencionar que, en este tipo de experimentos pueden ocurrir procesos de colisiones múltiples. Esto significa que, un átomo de la superficie es dispersado primero hacia la superficie y luego, producto de una segunda colisión, se dirige hacia el detector. En la Figura 2.18 se presenta un esquema de una secuencia de dos colisiones, donde el átomo de la superficie se dispersa finalmente en la dirección del detector. A este tipo de procesos se los denomina *surface recoils* (SR). En esta Figura, se muestra una condición de enfoque para un SR, en la cual la dispersión en el ángulo β_1 es con un parámetro de impacto menor al requerido para producir un DR. En este caso, los SR se producen a menores valores del ángulo θ que el correspondiente ángulo crítico θ_c .

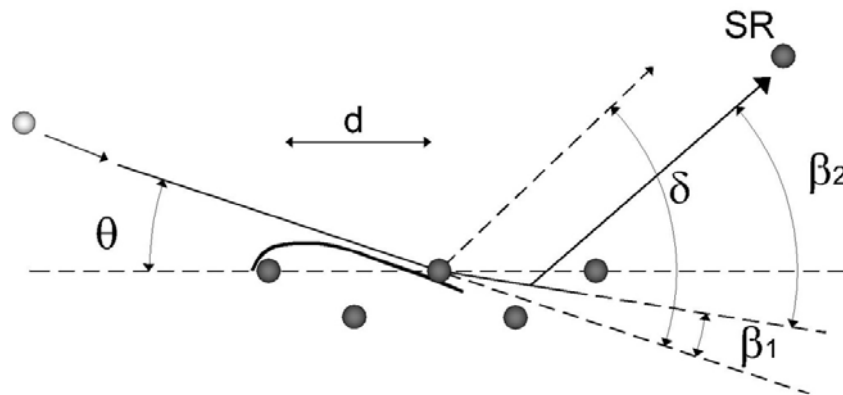


Figura 2.18: Esquema de la condición de incidencia para la emisión de un SR en un ángulo δ .

La energía final del SR depende de los ángulos β_1 y β_2 , además de depender de δ y de las masas de las partículas. A valores de β_1 chicos, la energía final del SR es mayor a la del DR. Cuando se pasa la condición de enfoque para el DR ($\theta > \theta_c$) no se favorece un ángulo β_1 particular, y la distribución en energía de los SR es ancha. Además, se observa un fondo sobre el que está superpuesto el pico correspondiente al DR.

Puesto que, el ángulo de dispersión δ es bajo y el ángulo de emisión medido respecto de la superficie es pequeño, los conos de bloqueo también afectan a los DR pero a menores θ que para ISS.

De la misma manera que en ISS, se puede extraer la intensidad de los DR de los espectros, y analizarla en función de los ángulos de incidencia θ y azimutal ϕ . Sin embargo, a bajos ángulos θ , el ángulo crítico θ_c no se puede obtener con precisión puesto que el espectro está dominado por los procesos de colisiones múltiples y la intensidad de los DR esta superpuesta a la de los SR. A pesar de esto, las intensidades de los picos muestran fuertes variaciones que se

pueden relacionar con la estructura atómica. Además, los barridos azimutales permiten determinar la simetría de la superficie como lo hace la técnica ISS.

2.4.5. Caracterización de la transferencia de carga mediante ISS-TOF

La espectroscopia de iones presenta además, la particularidad de permitir estudiar procesos de intercambio de carga entre el proyectil (o el átomo emitido) y la superficie [18,25]. Estos procesos inelásticos se generan por la interacción entre los estados electrónicos del proyectil y del sólido y dependen, esencialmente, de la posición en energía de estos niveles electrónicos. Mediante el estudio de estos procesos se adquiere información sobre los mecanismos de transferencia de carga y, en principio, se pueden relacionar con la estructura electrónica de la superficie.

El estado de carga del proyectil o del átomo emitido depende fuertemente de las propiedades electrónicas en el entorno de la colisión. En la bibliografía, se encuentran pocos ejemplos en donde se obtiene información sobre las propiedades electrónicas locales a partir del análisis de las fracciones de carga [26,27]. En general, los procesos de intercambio de electrones son complejos y dependen de varios factores: masa y energía del proyectil, tipo de átomos de la superficie, dirección de incidencia del proyectil, ángulo de salida respecto de la superficie, etc.

La técnica de análisis por tiempo de vuelo permite detectar tanto los proyectiles ionizados como los neutros (I + N). De esta forma, empleando deflectores electrostáticos es posible desviar los iones y analizar sólo los átomos

neutros (N). Luego, restando ambos espectros se obtiene la contribución de iones (I). A partir de estos espectros se pueden obtener las fracciones de iones (Γ) en los proyectiles dispersados de la siguiente manera:

$$\Gamma = 1 - \frac{\text{Neutros}}{(\text{Neutros} + \text{Iones})}. \quad (2.4.26)$$

La partícula que incide sobre el átomo blanco interacciona con el mismo, y en dicha interacción se produce transferencia de carga entre la partícula incidente y la superficie. La importancia de medir estas fracciones de carga radica en que permite comprender los mecanismos de los procesos de transferencia de carga.

Referencias

- [1] D. Chatarjii, "The Theory of Auger Transition", Academia Press, Londres (1976).
- [2] G. Ertl, J. Küppers, "Low energy electrons and surface chemistry", Verlag-Chemie Publishers, Weinheim (1985).
- [3] D. Briggs, M. P. Seah, "Practical Surface Analysis, by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", Editorial John Wiley & Sons, New York (1987).
- [4] D.P.Woodruff, T.A. Delchar, "Modern Techniques of Surface Science", Cambridge University Press (1986).
- [5] D.J. Hanra, J. vacuum Sci. Technol.13 (1976) 471.
- [6] M. P. Seah, W. A. Dench, Surf. Interface Anal. 1 (1979) 1.
- [7] R. A. Baragiola, "Electron emission from slow ion-solid interactions", University of Virginia Engineering Physics Charlottesville, Virginia 22901, USA, Editorial Jhon Wiley & Sons Ltd (1994).
- [8] H. Ibach, "Electron Spectroscopy for Surface Analysis", Topics in Current Physics4, Springer Verlag, Berlin (1977).
- [9] M. F. Chung, L.H. Jenkins, Surf. Sci. 22 (1970) 479.
- [10] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Phys. Electronics Industries, Inc., Minnesota USA (1976).
- [11] R. Weissmann, K.Müller, Surf. Sci. Rep. 105 (1981) 251.
- [12] J. J. Lander, Phys. Rev. 91 (1953) 1382.

- [13] Mario C. G. Passeggi, "Estudio del Proceso de Oxidación de GaAs mediante Espectroscopia Auger y Análisis de Factores", Trabajo de tesis presentado para acceder al Grado Académico de Doctor en Física de la Universidad Nacional de Rosario (1997).
- [14] H. Lüth, "Surface and Interfaces of Solid", Editorial Springer (1993).
- [15] G. Ertl, J. Küppers, "Low energy electrons and surface chemistry", Verlag-Chemie Publishers, Weinheim (1985).
- [16] H. Ibach, H.Lüth, "Solid-State Physics", Second Edition, Editorial Springer (1996).
- [17] Th. Fauster, *Vacuum* 38 (1988) 129.
- [18] H. Niehus, W. Heiland, E. Taglauer, *Surf. Sci. Rep.* 17 (1993) 213.
- [19] O. Grizzi, M. Shi, H. Bu, J.W. Rabalais, "Chemistry and Physics of Solids Surfaces VII". Ed. by Vanselow & Howe, Springer-Verlag (1990) Chap. 10.
- [20] E.S. Mashkova, V.A. Molchanov, "Medium-Energy Ion Reflection from Solids", North-Holland (1985).
- [21] T.M. Buck, Y.S. Chen, G.H. Wheatley, W.F. van der Weg, *Surf. Sci.* 47 (1975) 244.
- [22] O.B. Firsov, *Sov. Phys. – JETP* 33 (1957) 696.
- [23] R.G. Pregliasco, comunicación privada.
- [24] O.S. Oen, *Surf. Sci.* 131 (1983) L407.
- [25] J. W. Rabalais, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 14 (1988) 319.
- [26] C.B. Weare, J.A. Yarmoff, *Surf. Sci.* 348 (1996) 359.
- [27] L. Houssiau, J.W. Rabalais, J. Wolfgang y P. Nordlander, *Journal of Chemical Physics.* 110 (1999) 8139.

Capítulo 3

Detalles Experimentales

*C*apítulo 3

*D*etalles Experimentales

*I*ntroducción

La Física de superficies se ocupa del estudio de las propiedades y de los fenómenos que tienen lugar en las primeras capas atómicas de los materiales. Esto implica que se deben tener superficies en condiciones atómicamente controladas durante la realización de los experimentos, requiriendo para ello condiciones de ultra alto vacío (UHV) [1]. En condiciones de alto vacío (10^{-5} - 10^{-7} mbar), el tiempo de formación de una monocapa (MC) de contaminantes, provenientes de la atmósfera de gases residuales de la cámara de vacío, es 1 segundo (definiendo a 1 monocapa como 3×10^{14} átomos/cm²). Si para realizar un experimento de caracterización de superficies se necesita un tiempo de 10^3 segundos, con el requerimiento de que la contaminación sea menor a 0.1 monocapa, entonces la presión de trabajo debe estar por debajo de 10^{-10} mbar [2]. Por esta razón, la evolución de la Física de Superficies (como las técnicas de caracterización de superficies) ha sido paralela al desarrollo de la tecnología de ultra alto vacío.

3.1. Equipos experimentales

Parte de las mediciones presentadas en esta tesis se realizan en el Laboratorio de Física de Superficies (LASUI) del INTEC (CONICET-UNL). El mismo cuenta con tres cámaras de ultra alto vacío (UHV) con diferente equipamiento. Así, la primera posee Espectroscopia de electrones Auger (AES) y de pérdida de energía (EELS), y Espectrometría de iones secundarios (SIMS). Éste es un espectrómetro comercial “Scanning Auger Microprobe” PHI 590A [3]. La segunda, es una cámara de UHV Varian con un cañón de iones marca COLUTRON para Espectrometría de iones lentos por tiempo de vuelo (ISS-TOF). En esta campana, también están disponibles otras técnicas como difracción de electrones de bajas energías (LEED) y AES. La tercera cámara cuenta con un microscopio de efecto túnel (STM). La cuarta cámara de UHV utilizada en este trabajo, en la cual se llevan a cabo la mayor parte de los experimentos, es una cámara multitécnica UNI SPECS situada en el Laboratorio del Centro Nacional de Catálisis (CENACA) en la Facultad de Ingeniería Química (FIQ-UNL-CONICET). Esta cámara incluye Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos X (XPS) y de rayos Ultravioleta (UPS), Espectroscopia de iones dispersados de baja energía (ISS) y AES como técnicas principales. En las siguientes dos secciones (3.1.1 y 3.1.2) se describen y detallan las partes esenciales de los dos equipos experimentales empleados en el desarrollo de esta tesis.

3.1.1. Equipo experimental para mediciones Auger

La mayor parte de las mediciones que involucran la técnica AES se efectúan en el espectrómetro de electrones Auger comercial “Scanning Auger

Microprobe" PHI 590A [3]. A continuación, se describen los componentes principales para los experimentos realizados en este trabajo:

- a. cámara de UHV
- b. cañón de electrones como fuente de excitación primaria
- c. cañón de iones de gases nobles (He, Ar, Ne)
- d. analizador de energías de los electrones de Espejo Cilíndrico de paso simple (CMA)
- e. detector - Multiplicador de electrones (CEM)

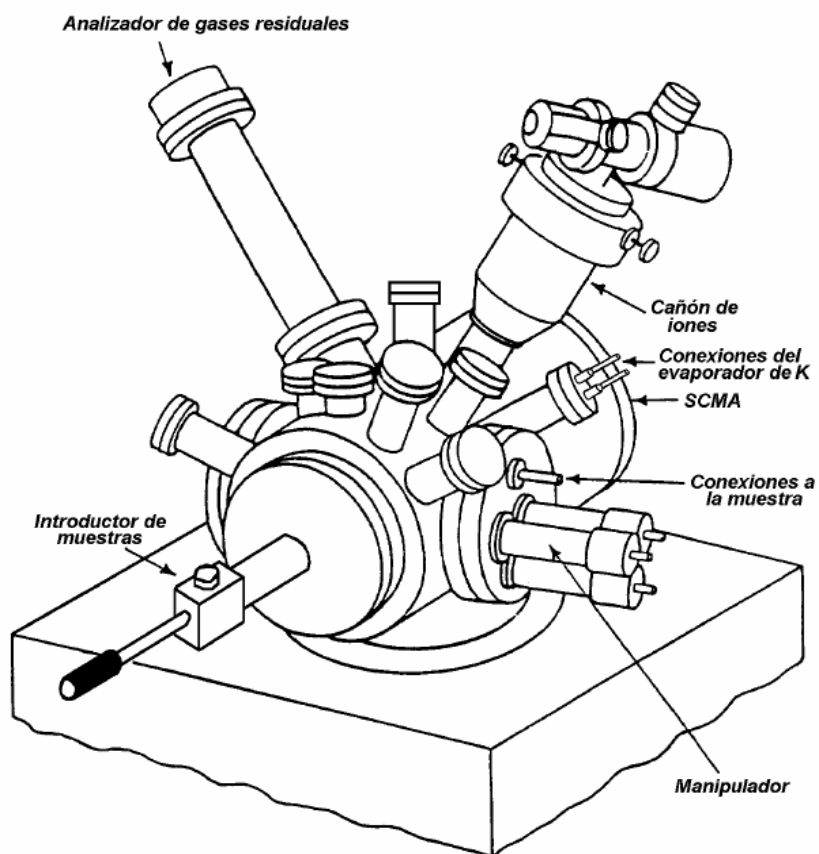


Figura 3.1: Esquema de la parte superior de la cámara de UHV del equipo AES y los elementos que la componen.

3.1.1.a. Cámara de UHV

En la Figura 3.1 se esquematiza la cámara de ultra alto vacío, la cual presenta dos niveles. En el nivel inferior se encuentra la zona de bombeo principal, donde se ubican las bombas iónicas y las de sublimación de Ti. Esta zona está aislada de la parte superior por medio de una válvula *poppet*. Esto implica que las bombas iónicas pueden permanecer en funcionamiento aún cuando la parte superior del sistema se encuentre a presión atmosférica. En la parte superior de la cámara se localizan las siguientes unidades: manipuladores, portamuestras, analizador, cañones de electrones y de iones y evaporadores.

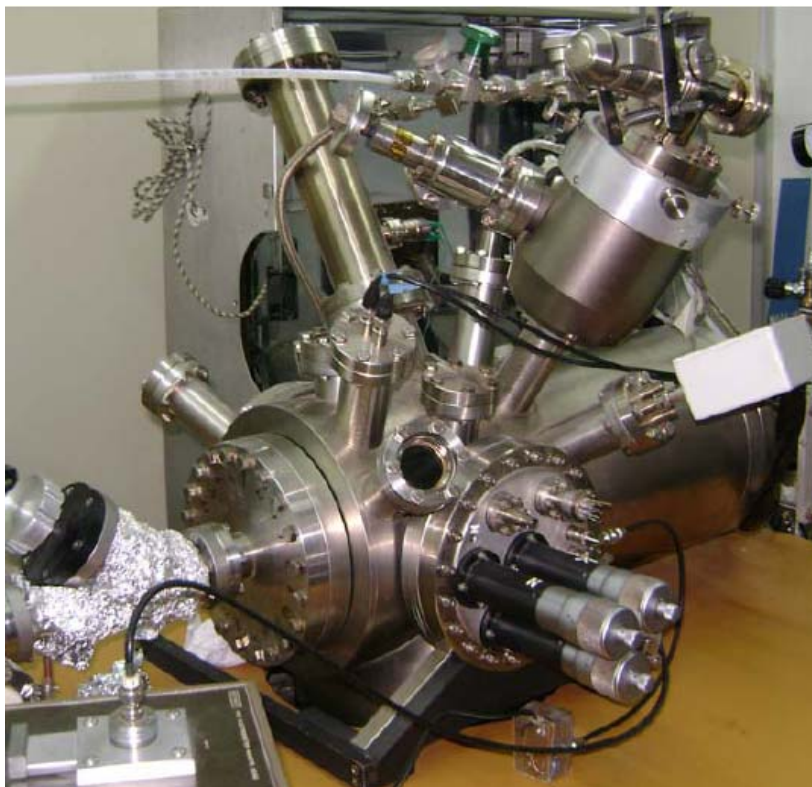


Figura 3.2: Espectrómetro Auger utilizado. Laboratorio de Física de Superficies e Interfaces de INTEC (UNL-CONICET).

El sustrato utilizado en este trabajo de tesis es un monocristal de Cu(001) *Goodfellow* de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor, cortado con una precisión mejor que 1° y pulido con una rugosidad menor a 0.03 micras. En la cámara de UHV, se lo coloca sobre un portamuestra de tantalio ubicado sobre un carrusel en forma de disco. El carrusel permite realizar un movimiento rotacional sobre su eje y tres movimientos traslacionales (x, y, z). El mismo contiene ocho bahías, dos de las cuales están destinadas a calentamientos a altas temperaturas. Detrás de los portamuestras de calentamiento, se encuentra un filamento de tungsteno que permite realizar recocidos mediante radiación térmica y bombardeo electrónico. La presión base en la cámara es del orden de 10^{-10} Mbar. En la Figura 3.2 se muestra una foto del espectrómetro de electrones Auger utilizado.

3.1.1.b. Cañón de electrones

La fuente de excitación de este espectrómetro genera un haz de electrones entre 0.1 y 10 keV de energía, el cual es utilizado para producir la ionización de los niveles internos que dan lugar a las transiciones Auger. Los electrones son emitidos termoiónicamente al calentar un cristal de hexaboruro de lantano (LaB_6). El calentamiento se hace por efecto Joule haciendo circular por él una corriente de 2 A. El LaB_6 posee menor función trabajo y mayor emisividad (10^6 A/cm²) que el tungsteno (10^4 A/cm²), el cual es el material elegido como emisor termoiónico típico. Además, al tener una función trabajo menor que el W, le permite operar a temperaturas menores (~ 1100 vs 1700 °C) [1].

El haz de electrones es focalizado por un sistema conformado por dos lentes condensadoras y una objetiva. Se pueden lograr diámetros del haz de 30

μm a una corriente y energía de $1 \mu\text{A}$ y 2keV , respectivamente. Las corrientes máximas que suministra este cañón son de $5 \mu\text{A}$ a 0.5keV y $10 \mu\text{A}$ a 2keV . El cañón de electrones es concéntrico al analizador cilíndrico. Una característica muy importante de este tipo de cañón es su bajo nivel de ruido.

3.1.1.c. Cañón de iones

Además de analizar la composición química de la superficie, es importante conocer la composición de capas subyacentes a la misma, es decir, el perfil de concentraciones en profundidad de los elementos en la muestra. Con este fin, se combina la técnica AES con el decapado por bombardeo iónico. Por ello, uno de los elementos fundamentales de cualquier equipo lo constituyen los cañones de bombardeo iónico. El cañón de iones también se emplea para limpiar una muestra recién introducida en UHV o para restaurar una superficie original. El equipo Auger cuenta con dos tipos diferentes de cañones: uno de fase gaseosa para bombardeo con gases nobles y otro de fase sólida para iones alcalinos [4].

El cañón de iones de gases nobles está constituido por una cámara de ionización, un sistema de aceleración y uno de enfoque. En la cámara, un filamento caliente emite electrones termoiónicamente, que luego son acelerados hacia una grilla polarizada positivamente ($\sim +200 \text{V}$). En su trayectoria hacia la grilla, los electrones ionizan el gas presente (presión de $10^{-5} - 10^{-4} \text{mbar}$). Producidos los iones, son acelerados hacia un extractor mantenido a un potencial negativo de 200V respecto del filamento. Tanto el filamento, la grilla como el extractor están polarizados positivos con respecto a tierra, por lo tanto

los iones son forzados a salir de la cámara de ionización formando un haz que es focalizado sobre la muestra por una lente condensadora y una objetiva.

Para el centrado del cañón de iones se utiliza una muestra de silicio nanoporoso cuya emisión de electrones secundarios es sensible al bombardeo iónico. Este material ha sido desarrollado en el INTEC [5] y permite un centrado visual del cañón de iones y electrones en un mismo punto. Las corrientes de iones y electrones se miden en una copa de Faraday. Finalmente, por medio de campos eléctricos aplicados a las placas deflectoras cruzadas a la salida del cañón, el haz se puede deflectar o barrer sobre la muestra.

El cañón de iones utilizado proporciona densidades de corriente del orden de $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a una distancia de trabajo de 5 cm. La energía del haz se puede variar continuamente desde 0.5 hasta 5 keV. Por otra parte, se puede realizar una alineación gruesa, en forma mecánica mediante tornillos de ajuste externo que cubren un rango de ± 4 mm. Dependiendo de las condiciones de enfoque y alineación, el haz de iones puede ser focalizado sobre un área de diámetro menor a $200 \mu\text{m}$. Además, el barrido se puede realizar en forma independiente, tanto horizontal como vertical, y ambos pueden combinarse para cubrir un área de hasta 1 cm^2 . El ángulo de incidencia fijo es de 54° respecto de la normal a la superficie.

El cañón de iones de gases nobles es uno de los elementos fundamentales del equipo y de este trabajo, puesto que se emplea para generar el haz de iones Ar^+ requerido para la limpieza de la muestra, para el experimento de decapado por bombardeo iónico (*deph-profiling*), y para generar el haz de iones N_2^+ usado para la implantación de nitrógeno en $\text{Cu}(001)$.

3.1.1.d. Analizador de energías de los electrones (CMA)

El equipo Auger cuenta con un Analizador de Espejo Cilíndrico de paso simple (CMA) [6]. Éste pertenece al grupo de analizadores dispersivos, que son aquellos que mediante la aplicación de un campo eléctrico dispersan las partículas cargadas de manera que sólo sean detectadas aquellas cuya energía se encuentre en un pequeño rango definido. Está formado por dos cilindros coaxiales: un cilindro interno colocado a un potencial de tierra (V_0) y uno externo a un potencial negativo (V_m). A mayor potencial aplicado, mayor es la repulsión resultante sobre los electrones. Los electrones emitidos por la muestra a un dado ángulo ingresan por una ranura al cilindro interno y son desviados por un campo eléctrico deflectante, el cual dispersa las energías de los electrones. Sólo los electrones con una determinada energía (eV_m , siendo e la carga del electrón) atraviesan la ranura de salida, regresando a la zona de potencial nulo donde son colectados por un multiplicador de electrones.

Las aberturas del cilindro interno tienen una amplitud que permite el ingreso de electrones con un cierto ángulo sólido. Si $N(E)$ es el número de electrones que abandonan la muestra con una energía cinética E , la corriente I de electrones que llega al multiplicador es proporcional a $N(E)\Delta E$, y ΔE es proporcional a E . Entonces, se tiene que I es proporcional a $N(E)E$ [1]. Dado que la transmisión (T) del analizador es proporcional a su resolución, los espectros en energía están en general expresados como $N(E)E$ vs. E .

Existen dos definiciones de resolución. La “resolución absoluta” ΔE , corresponde al ancho del pico Auger a la mitad de la altura. Una alternativa es medir el ancho de la base del pico ΔE_b que idealmente es $\Delta E_b = 2\Delta E$. La “resolución relativa” R , equivale a la relación entre la resolución absoluta y la

energía correspondiente al pico, $R = \Delta E / E_0$. La resolución R generalmente se expresa en porcentaje, pero puede expresarse también como poder de resolución, ρ , el cual es su recíproco, $\rho = 1/R = E_0 / \Delta E$. La resolución relativa del CMA puede variarse mediante un selector de diafragmas ubicado en la parte posterior de la cámara de UHV. Se pueden seleccionar valores entre: 0.3, 0.6 y 1.2%.

3.1.1.e. Detector-Multiplicador de electrones (CEM)

Aquellos electrones capaces de atravesar la ranura de salida del CMA, son colectados por un multiplicador de electrones de canal (*Channeltron*), cuya función es amplificar la señal originada por la muestra. Consiste en un tubo de un material con un coeficiente de emisión de electrones muy alto. Cuando un electrón incide sobre la pared interna del multiplicador, si tiene suficiente energía, emite electrones secundarios. Los electrones secundarios son acelerados por un campo eléctrico hasta golpear la superficie interna del multiplicador, produciendo una nueva emisión de electrones secundarios. Este proceso se repite varias veces dentro del canal generando una cascada de electrones. Esta cascada genera un pulso de electrones, por cada electrón incidente, en el colector situado al final del multiplicador. Luego, los impulsos se cuentan electrónicamente. Cuando estos detectores se alimentan con alta tensión (1.5 - 3.0 kV) mediante electrodos ubicados en cada extremo, se produce una cascada de 10^6 a 10^8 electrones secundarios por cada electrón incidente. En la Figura 3.3 se muestran dos detectores multiplicadores de electrones modelo *Channeltron* 4800.



Figura 3.3: Fotografía de dos detectores multiplicadores de electrones modelo Channeltron 4800, con abertura circular (Galileo Electro-Optics Corporation) y rectangular (Burle Industries Inc.).

La ganancia del multiplicador varía con la energía del electrón incidente. Para electrones cuya energía es mayor a 200 eV la ganancia del multiplicador es aproximadamente constante [6]. En cambio para aquellos electrones con energías menores a 100 eV se tiene una ganancia reducida, lo cual dificulta la adquisición de los picos a bajas energías. Por ello, cuando se trabaja con electrones de baja energía es necesario polarizar el *Channeltron*. Esto consiste en aplicar una tensión de 200 V justo a la salida del analizador de manera que todos los electrones tengan una energía superior a 200 eV al ingresar al multiplicador, y se encuentren en la región de plattó (zona de ganancia constante).

La detección de los electrones Auger se puede realizar de dos modos: “modo pulso” y “modo derivado”. Con el primero de ellos, cada electrón emitido por la muestra genera un pulso a la salida del *Channeltron* que es detectado por la electrónica. Se registra el número de electrones emitidos en

función de la energía cinética, en forma directa. En cambio, en el modo derivado el *Channeltron* funciona como un amplificador de corriente. Esta corriente esta modulada porque al voltaje entre los cilindros de CMA se le agrega una pequeña modulación de tensión alterna. Debido a que los picos Auger excitados por bombardeo iónico aparecen, en general, ocultos dentro de un ruido de fondo continuo, se mide la derivada de la señal Auger en función de la energía. Para ello, se emplea un sistema de detección en fase conocido como *lock-in*, y también ciertas técnicas de modulación.

Existe una modulación del potencial continuo (V_R) aplicado al detector con una onda sinusoidal ($k\text{sen}(\omega t)$), de forma tal que la señal obtenida es $I = (V_R + k\text{sen}(\omega t))$. Una expansión de Taylor de la señal y posterior rearrreglo, permite ver que las amplitudes de la primera armónica están dadas por:

$$I \propto \left[\left. \frac{\partial I}{\partial V} \right|_{V=V_r} k + \left. \frac{\partial^3 I}{8\partial V^3} \right|_{V=V_r} k^3 + \dots \right] \text{sen}(\omega t) \quad (3.1.1)$$

con I correspondiente a la señal Auger que llega al multiplicador y V_R la tensión aplicada al cilindro externo del analizador. Las alturas de los picos serán proporcionales a la primera derivada de la corriente colectada cuando k (amplitud de la señal sinusoidal) sea mucho menor a V_R . A medida que k aumenta se va perdiendo la proporcionalidad entre la señal y el potencial de modulación. Cuando se trabaja con *lock-in*, el sistema de detección sólo capta la frecuencia de la señal sinusoidal sintonizada. De esta forma, se disminuye notablemente el ruido.

3.1.2. Equipo experimental para mediciones de XPS, ISS y ARUPS

Las mediciones que involucran el uso de las técnicas XPS, ISS y ARUPS se llevan a cabo en una cámara de UHV comercial multitécnica UNI SPECS [7], ubicada en el Laboratorio del CENACA. A continuación, se describen las partes principales del espectrómetro SPECS PHOIBOS para los experimentos realizados en este trabajo:

- a. cámara de UHV*
- b. cañón de electrones*
- c. cañón de iones de gases nobles (He, Ar, Ne)*
- d. fuente de rayos X*
- e. fuente de rayos UV*
- f. sistema de lentes*
- g. analizador de energías Hemisférico (HSA)*
- h. mecanismo de Slit-Orbit*
- i. detector multicanal (MCD)*

3.1.2.a. Cámara de UHV

Como se puede apreciar en la Figura 3.4, la cámara de ultra alto vacío cuenta con dos niveles. En el nivel inferior se encuentra la zona de bombeo principal, donde se ubican las bombas iónicas, las bombas turbomoleculares y las de sublimación de Ti. Puesto que las bombas iónicas y turbomoleculares están aisladas de la cámara principal por medio de válvulas *gate*, manual y

neumática respectivamente, las bombas iónicas pueden permanecer en funcionamiento aún cuando la parte superior del sistema se encuentre a presión atmosférica [8]. Las técnicas que utilizan He a grandes presiones (UPS) se realizan bombeando sólo con las bombas turbomoleculares dada la ineficiencia de las iónicas para esto. En la parte superior de la cámara de UHV se localizan los siguientes elementos: manipuladores, portamuestras, analizador, cañones de electrones y de iones, fuente de rayos X y UV, y monocromador. En la mayoría de los experimentos realizados en esta cámara la presión base es del orden de 10^{-10} mbar.

El monocristal de Cu(001) se suelda mediante bandas delgadas de Nb sobre un portamuestra de molibdeno extraíble, el cual se ubica en el manipulador de la cámara. Este manipulador permite realizar los tres movimientos traslacionales (x , y , z) y los dos rotacionales correspondientes a los ángulos θ y ϕ definidos en el Capítulo 2, Figura 2.11 (θ : ángulo de incidencia del haz medido respecto de la superficie, ϕ : ángulo medido en la superficie entre la línea del haz y una dirección principal del cristal). Tanto el manipulador como el portamuestra, están contruidos con materiales que permiten calentar la muestra hasta temperaturas de 1000 °C. Detrás de la muestra se encuentra un filamento de tungsteno, que permite realizar recocidos mediante radiación térmica y bombardeo electrónico. La temperatura se controla por medio de una termocupla tipo K (Cromel-Alumel) en contacto con el portamuestra.

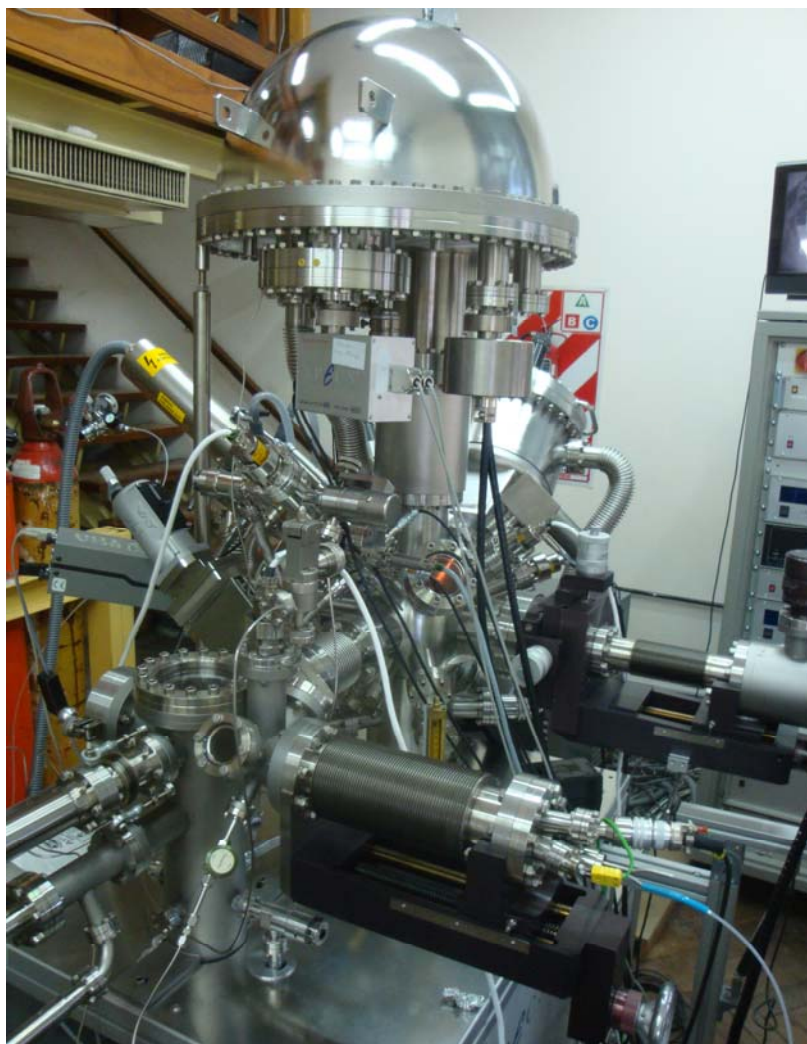


Figura 3.4: Espectrómetro SPECS PHOIBOS utilizado. Laboratorio del Centro Nacional de Catálisis CENACA (FIQ-UNL-CONICET).

3.1.2.b. Cañón de electrones

El cañón de electrones SPECS EQ 22/35 [9] es una fuente estable de electrones que permite obtener un haz primario de hasta 5 keV de energía. Como se puede observar en la Figura 3.5, este cañón consiste de un sistema conformado por tres partes principales: 1) un sistema de generación del haz

(filamento, lentes extractoras y ánodo); 2) un sistema de enfoque (lentes Einzel);
y 3) un sistema de deflexión (dos pares de placas deflectoras).

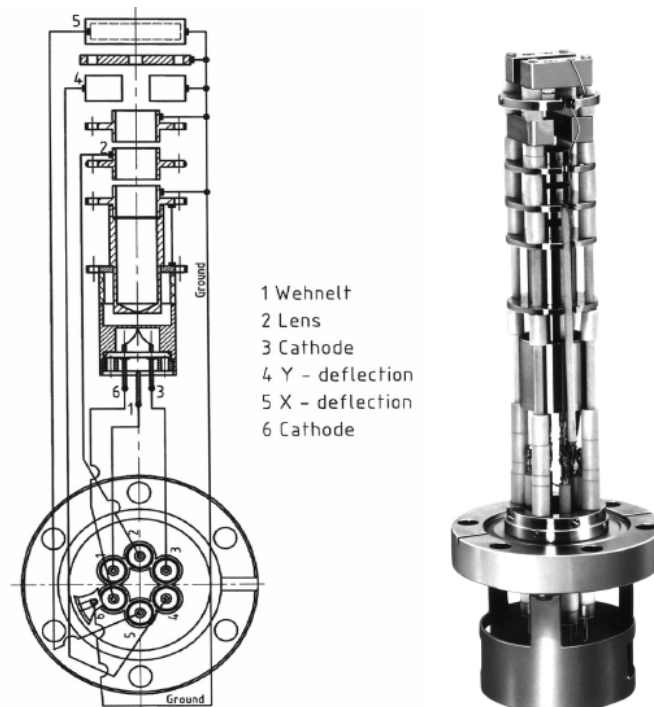


Figura 3.5: Fuente de electrones EQ 22/35 del espectrómetro SPECS PHOIBOS.

Los electrones son emitidos termoiónicamente calentando un filamento de tungsteno (cátodo), el cual se encuentra a un potencial negativo, y luego son acelerados hacia el ánodo. El voltaje del *wehnelt*, el cual es negativo con respecto al potencial del filamento, determina la cantidad de electrones que atraviesan la abertura del ánodo y los enfoca en el cruce entre el cátodo y el ánodo (*cross-over*). El *cross-over*, el diámetro de haz más pequeño entre el cátodo y el ánodo, es el centro de emisión virtual que se refleja sobre la muestra mediante el sistema de lentes Einzel. Luego los electrones son enfocados hacia la muestra

por medio de este sistema de lentes. Debido a la alta transmisión de sus lentes Einzel, esta fuente provee corrientes de electrones dentro de un amplio rango de energías. Aplicando un voltaje eléctrico a una de las placas deflectoras y conectando a tierra la otra, se produce un campo eléctrico vertical, el cual desvía el haz de electrones sobre la muestra. El ángulo de deflexión depende del voltaje aplicado.

El área de barrido del cañón de electrones puede ser ajustado en relación a la distancia entre el cañón y la muestra, y el ángulo de incidencia. Para optimizar el haz de electrones se maximiza la corriente de electrones y se minimiza el diámetro del mismo. El diámetro del haz (tamaño del *spot*) puede ser ajustado hasta por debajo de los 50 μm . Esto se logra con altos valores de voltaje del *wehnelt*. De esta manera, se reduce el diámetro del haz y la corriente de electrones, ya que una mayor cantidad de electrones es retardada por este potencial negativo. El diámetro del haz puede variar desde 400 μm para 100 eV de energía, hasta 50 μm para 5 keV.

3.1.2.c. Cañón de iones

La fuente de iones comercial IQE 12/38 [10] ha sido diseñada para la limpieza general de muestras, para aplicaciones de caracterización en profundidad en XPS, UPS y AES, y como fuente primaria de iones para SIMS, SNMS e ISS. Se logran densidades de corriente y formas de cráter extremadamente homogéneas sobre un área de muestra ajustable, mediante el barrido del haz de iones focalizado del tamaño de un punto. El diseño óptimo del cañón permite que la operación se realice con diámetros del haz variables (modos: foco pequeño y foco grande). Se pueden generar especies de iones

positivos de todos los gases inertes (He, Ar, Ne, Xe, Kr, N₂) así como iones reactivos mediante el uso de O₂ o H₂. Para lograr una corriente de iones de alta estabilidad, los átomos o moléculas del gas operante se ionizan mediante la colisión con electrones, los cuales son generados por un filamento caliente. La energía del haz de iones se puede variar desde 200 eV hasta 5 keV, y las corrientes de iones más comunes están dentro del rango de 1 pA a 10 A.

El cañón de iones está formado por una cámara de ionización, un montaje de extracción, un sistema de enfoque y deflexión, y un equipo de bombeo diferencial. En la cámara, un filamento de iridio caliente emite electrones termoiónicamente, que luego son acelerados hacia una grilla cilíndrica (ánodo) polarizada positivamente. En su trayectoria hacia la grilla, los electrones ionizan el gas presente (presión de 10⁻⁵ - 10⁻⁴ mbar). Producidos los iones, son acelerados hacia un extractor cónico mantenido a un potencial negativo respecto del filamento. Tanto el filamento, la grilla como el extractor están polarizados positivos con respecto a tierra, por lo tanto los iones son forzados a salir de la cámara de ionización formando un haz que es focalizado sobre la muestra por un sistema de lentes. Un electrodo de lente simple, el cual se conecta internamente al cilindro reflector, funciona como óptica de extracción y focaliza los iones dentro de un punto de menos de 0.1 mm. En el plano de imagen de esta lente se posiciona una abertura sustituible de 1 mm de diámetro. Ésta logra un haz de iones de dos formas. En primer lugar, como una abertura definida permite que pasen sólo las partículas (aproximadamente 85% de los iones originales) que se mueven lo suficientemente cerca del eje del sistema, y pueden ser desde allí correctamente focalizadas en la siguiente lente. En segundo lugar, como una abertura diferencial de bombeo, permite separar el área de descarga del sistema de UHV. La presión de vacío en la sección de descarga ejerce una fuerte influencia en el total de la corriente de iones. Luego,

un sistema de lentes doble del tipo tubular focaliza el haz de iones (que ha pasado por la abertura) sobre la muestra a una distancia de 200 mm. Finalmente, dos pares de placas deflectoras se colocan adelante del último elemento de la lente para proporcionar la deflexión (x e y) del haz de iones. Las placas se orientan para formar dos campos electroestáticos, los cuales desvían los iones en proyección ortogonal hacia el eje de la fuente de iones. Por otra parte, dos aberturas de bombeo diferencial se montan a lo largo del eje de la fuente de iones. La primera abertura se encuentra entre la cámara de ionización y el sistema de lentes y consiste en un disco de Tantalio con un orificio estándar de 1 mm. La segunda abertura se coloca entre la lente y el sistema de deflexión.

El equipo SPECS tiene un filtro de masas WF-IQE tipo *Wien* ($E \times B$) [10]. El filtro de masas o velocidades posee como características generales alta dispersión a corta distancia y dimensiones, y un puerto de bombeo diferencial adicional. Consiste en un electroimán y un par de placas de deflexión electrostáticas. Las placas de deflexión, que originan el campo eléctrico, están montadas entre los polos magnéticos para producir un campo eléctrico (E) perpendicular al campo magnético (B). La velocidad $v = (2qV/m)^{1/2}$ de las partículas cargadas se obtiene acelerando las partículas de masa m y carga q a través de un potencial eléctrico constante (V). Las partículas, de diferentes masas presentes en el haz, son dispersadas por el filtro ya que tienen distintas velocidades. La habilidad del filtro para dispersar masas lo convierte en una herramienta muy valorada en espectroscopia de masas. El filtro selecciona la misma velocidad para partículas positivas y negativas simultáneamente. Además, presenta la ventaja de ser 50 veces más pequeño y liviano que un selector magnético.

3.1.2.d. Fuente de rayos X

La fuente de rayos X (XR-50) [11] de alta intensidad presenta dos ánodos con dos filamentos, y es optimizada para experimentos de XPS. La principal ventaja del ánodo doble es que la operación con dos energías diferentes de excitación permite una rápida distinción entre líneas debidas a electrones Auger y a estructuras de fotoelectrones. Los materiales de los ánodos más comúnmente utilizados son Al y Mg, los cuales producen líneas de radiación $K\alpha_{1/2}$ a energías de 1486.6 eV y 1253.6 eV, respectivamente. El ancho natural de la línea es de menos de 1 eV; suficiente para determinar las energías de enlace de los niveles internos dentro de 0.2 eV. El área irradiada debajo del ánodo tiene forma elíptica, de 1 a 2 cm², dependiendo de la distancia de la muestra-ánodo. En la Figura 3.6 se muestra la fuente de rayos X utilizada en este trabajo.

La disipación de energía completa de la fuente de rayos X sólo puede obtenerse si la presión del agua refrigerante es mayor a 3.5 bar y la velocidad del flujo es de 2.5 - 3.5 l/min. La temperatura debe mantenerse en 22 °C. La fuente de rayos X cuenta, además, con un retractor z (de traslación lineal), el cual permite que la fuente XR-50 pueda ubicarse muy cerca de la muestra durante la operación y retraerse para dar espacio a otros módulos, o para proteger la ventana de la fuente de la contaminación.

Dependiendo del ánodo empleado, para una cierta energía de disipación del ánodo fijo, existe un voltaje operativo para la fuente de rayos X con el cual el rendimiento cuántico es máximo. La intensidad de la radiación sobre la superficie de la muestra depende de la energía de los rayos X, así como de la distancia rayos X-ánodo-muestra. Esta distancia está determinada por la geometría de la muestra. La intensidad de la radiación depende del voltaje aplicado en la fuente de rayos X. El voltaje óptimo se encuentra entre 10 - 13 kV

para $AlK\alpha$ y 13 - 17 kV para $MgK\alpha$. En una operación normal, un voltaje de 12.5 kV es suficiente para obtener una radiación óptima en ambos ánodos. La sensibilidad que se logra en XPS depende de la sensibilidad del analizador de energía utilizado y de la densidad de la radiación de los rayos X característica, emitida desde la superficie de la muestra.

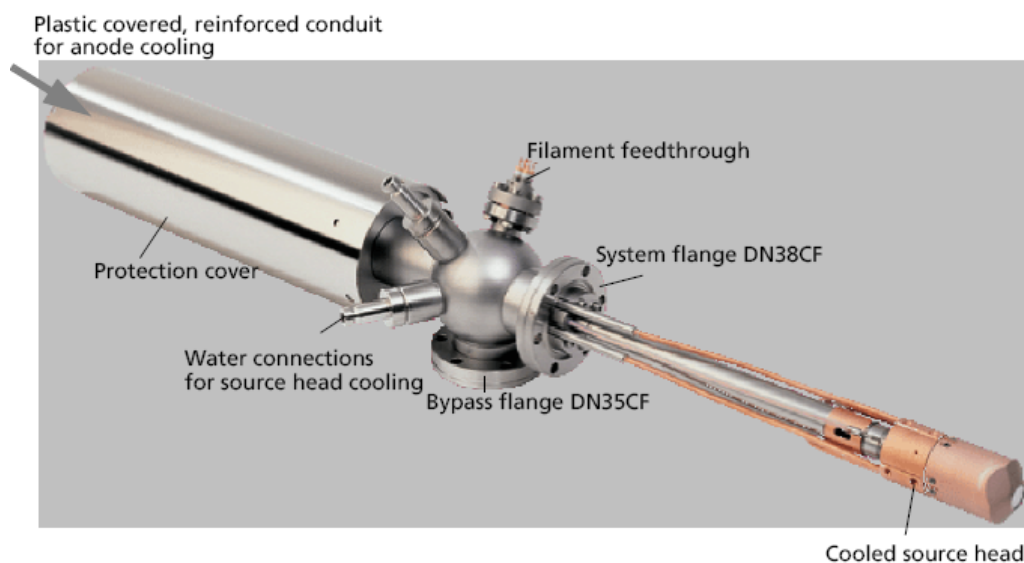


Figura 3.6: Fuente de rayos X, RX-50 del equipo multitécnica SPECS PHOIBOS.

3.1.2.e. Fuente de rayos UV

El equipo SPECS cuenta con una fuente de radiación ultravioleta (UV), UVS 10/35 [12], de descarga capilar con bombeo diferencial. Esta fuente está compuesta por un recipiente principal con puerto de entrada de gas, puertos de bombeo diferencial, un ánodo con un capilar de descarga, un sistema guía del haz y un ventilador. En la Figura 3.7 se muestra la fuente de rayos UV empleada durante el desarrollo de esta tesis.



Figura 3.7: Fuente de rayos UV, UVS 10/35 del equipo multitécnica SPECS-PHOIBOS.

El diseño del volumen de descarga se basa en el principio de cátodo hueco. Mediante descargas y capilares guías del haz, se obtiene un haz de fotones UV de alta intensidad direccionado sobre la muestra. La fuente UV está sostenida sobre una construcción catódica hueca. La radiación emitida se consigue por excitación de un gas sometido a descargas eléctricas entre dos electrodos y se origina en el área de la caída catódica y la columna positiva. El ánodo está a un voltaje alto positivo. Uno de los requisitos para una descarga estable de las líneas de radiación UV es la alta pureza del gas (99.999% mínimo). El flujo de fotones UV se conduce desde el volumen de descarga en el cátodo hacia interior de la cámara UHV con la ayuda del capilar guía del haz. Desde el arco de descarga en el capilar de cuarzo, la radiación se conduce a lo largo de un trayecto con bombeo diferencial.

La lámpara está separada del sistema principal de UHV por dos etapas de bombeo diferencial. La primera etapa utiliza una bomba mecánica equipada con una trampa de adsorción, y la segunda una bomba turbomolecular en el rango de 10^{-5} mbar a una velocidad mínima de bombeo de 50 l/seg. La presión en la cámara de descarga es de 0.1 a 5 mbar, en la primera fase de bombeo es de 5×10^{-3} a 5×10^{-1} mbar, y en la segunda etapa de bombeo de 1×10^{-6} a 1×10^{-4} mbar. Las condiciones habituales de operación de esta fuente son: una corriente de

descarga de 20 a 120 mA, un voltaje de encendido de 6.5 kV, un voltaje de descarga de ~ 450 V para HeI y una potencia máxima de 120 W.

La fuente UV se utiliza principalmente para estudiar la densidad de estados de la banda de valencia. La descarga UV cubre un rango de energía del fotón de 10 a 50 eV. El ancho de excitación de la línea es generalmente de unos pocos meV, por lo que en la mayoría de los casos no se necesita una monocromatización adicional. Debido a la condición cuasi-monocromática de las líneas de excitación se logran resoluciones de energía altas (~ 0.01 eV). En el rango UV bajo (< 20 eV, especialmente la energía del fotón < 12 eV), la forma y estructura de los espectros depende fuertemente de la energía de los fotones excitantes. Para energías del fotón en el rango de 20 a 40 eV, las estructuras de los electrones de valencia tipo *s* se eliminan comparados con los orbitales del tipo *p*. Las estructuras tipo *d* con una energía del fotón de 40 eV son generadas con una gran probabilidad de excitación.

3.1.2.f. Sistema de lentes

Las partículas emitidas (según la fuente de excitación empleada), antes de ingresar al analizador, atraviesan un sistema de lentes [13]. Este sistema incluye 10 tubos de lentes (electrodos) y, para evitar la distorsión de la imagen analizada, está libre de grillas. El sistema de lentes define el ángulo de aceptación y el área de análisis, enfocando las partículas emitidas en la ranura (*slit*) de entrada del analizador (*S1*, Figura 3.8) para un dado tamaño de la misma. Las partículas que pasan por las lentes se focalizan sobre la ranura de entrada (*S1*) y son retardadas en la lente para el análisis de energía posterior. Para adaptar el analizador a los diferentes tipos de estudios, este sistema puede

operar en diferentes modos según se requiera resolución angular, espacial o en energía. En la Tabla 3.1 se presentan los diferentes modos de las lentes que pueden ser seleccionados electrónicamente. Por ejemplo, el modo *High Magnification* es particularmente apropiado para estudios resueltos espacialmente. Por otra parte, los modos angulares le permiten al usuario optimizar la resolución angular hasta $\pm 0.05^\circ$ con el mecanismo *Slit Orbit* (sección 3.1.2.h).

Modo: Resolución espacial	Modo: Transmisión optimizada	Modo: Resolución angular
<i>High Magnification</i>	<i>Large Area</i>	<i>High Angular Dispersion</i>
<i>Medium Magnification</i>	<i>Medium Area</i>	<i>Medium Angular Dispersion</i>
<i>Low Magnification</i>	<i>Small Area</i>	<i>Low Angular Dispersion</i>
		<i>Wide Angle Mode</i>

Tabla 3.1: Modos del sistema de lentes.

La distancia de trabajo estándar de 40 mm y la forma cónica de 44° de la parte frontal de las lentes (Figura 3.8), permite el acceso óptimo a la muestra a todas las fuentes de excitación. Las partículas que emergen de la muestra (*S*) son enfocadas en la ranura de entrada (*S1*) del capacitor hemisférico, con la muestra en el plano focal del sistema de lentes (40 mm enfrente del electrodo de la primer lente *T1*, Figura 3.8)). En *S1* las partículas son retardadas por la diferencia de energía entre la energía cinética nominal E_{kin} y la energía de paso nominal E_{pass} (en modo transmisión constante).

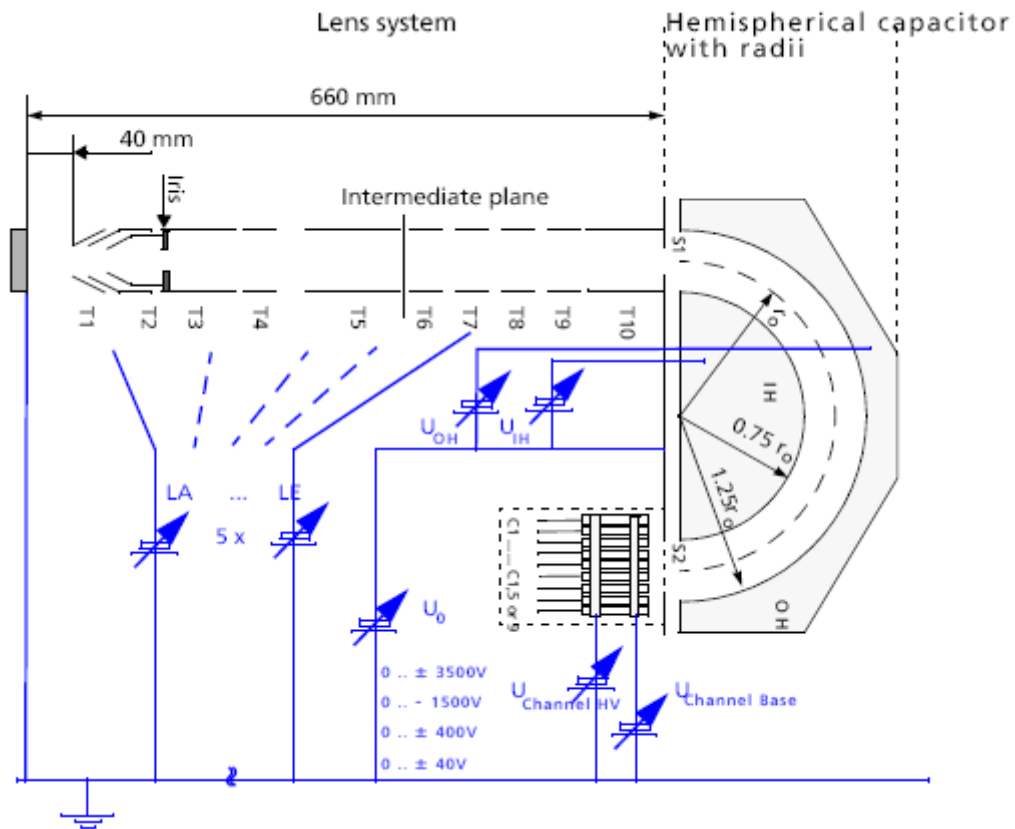


Figura 3.8: Sistema de lentes y componentes principales del analizador de energía electrostático hemisférico de 180° (PHOIBOS-HSA) [13].

Si la ranura $S1$ tiene dimensión $D1$, entonces el área reflejada de la muestra posee dimensión DS con $DS = D1/M$. La magnificación (M) del sistema de lentes se selecciona y cambia eléctricamente conectando apropiados voltajes a los electrodos de las lentes. Estos voltajes son función del voltaje del espectrómetro U_0 , el cual es igual a: $E_{kin} - E_{pass} + \Phi$ (función trabajo). Debido a la aberración esférica de la lente de entrada, la imagen en el plano de la ranura de entrada ($S1$) es difusa. Para una magnificación fija, el grado de difusión aumenta con el ángulo de aceptación de la lente de entrada. Esto significa que el área observada en los planos focales del sistema de lentes de entrada es

deformada con el aumento del ángulo, y por lo tanto las dimensiones son más grandes que DS . El ángulo de aceptación de las lentes se selecciona con los modos de magnificación, manteniendo la aberración esférica en un valor aceptable. Esto es significativo en mediciones resueltas en ángulo.

Por otra parte, para ajustar el ángulo de aceptación del analizador el equipo presenta una “abertura del *Iris*” con diferentes diámetros. De esta forma, se ajusta continuamente la resolución angular desde $\pm 1^\circ$ a $\pm 9^\circ$ mientras se mantiene constante el área de aceptación sobre la muestra. Los modos de las lentes se combinan con los diferentes tamaños de ranuras de entrada $S1$ y los diferentes diámetros del *Iris* para optimizar el tipo de análisis.

3.1.2.g. Analizador Hemisférico (HSA)

El analizador de energía electrostático hemisférico de 180° (PHOIBOS-HSA) [13] permite el registro de los espectros de energía para partículas negativas (electrones) y positivas (iones) en el rango de energía cinética desde 0 a 3.5 keV, con un ancho de canal mínimo de 7 meV. Este analizador (Figura 3.8 y 3.9) consiste de deflectores hemisféricos de radio medio R_0 de 150 mm. Las partículas cargadas, que ingresan al HSA a través de la ranura de entrada ($S1$), son deflectadas en la trayectoria elíptica por el campo eléctrico radial entre el hemisferio interno R_{in} y el hemisferio externo R_{out} . El radio de los hemisferios es $1.25 R_0$ y $0.75 R_0$ respectivamente, y la ranura de entrada ($S1$) y el plano de salida ($S2$) están centrados en el radio medio R_0 :

$$R_0 = \frac{R_{in} + R_{out}}{2} = 150 \text{ mm.} \quad (3.1.2)$$

Para un gradiente de campo eléctrico fijo, sólo las partículas con energías cinéticas en un cierto intervalo de energía pueden atravesar el ángulo de deflexión desde la ranura de entrada ($S1$) hasta el plano de salida ($S2$). Las partículas con una energía cinética mayor se enfocan en el hemisferio externo, mientras que aquellas de menor energía cinética son deflectadas hacia el hemisferio interno. Las partículas que ingresan al HSA normal a $S1$ y se mueven a través de los hemisferios en una trayectoria circular central poseen la energía de paso E_{pass} :

$$E_{pass} = (-q)k\Delta V \quad (3.1.3)$$

donde q es la carga de la partícula, ΔV es la diferencia de potencial aplicado a los hemisferios ($V_{out} - V_{in}$) y k es la constante de calibración [13]. Estas partículas alcanzan $S2$ en la posición radial R_0 .

Si el analizador HSA acepta la mitad del ángulo α en la dirección de dispersión, la resolución del analizador HSA o el ancho mitad del máximo (FWHM) de la línea transmitida ΔE_{an} esta dada por:

$$\frac{\Delta E_{an}}{E_{pass}} = \frac{S}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \quad (3.1.4)$$

donde $S = (S1 + S2)/2$ es una constante para el analizador. Existen contribuciones adicionales al ancho de la línea observada en los espectros: el ancho de línea inherente del nivel atómico (por ejemplo O 1s, C 1s), y el ancho de línea natural de la radiación característica usada para la excitación (por ejemplo $MgK\alpha$, $AlK\alpha$). El $FWHM_{total}$ se especifica usando una muestra de plata. En la mayoría de los trabajos una resolución de 0.9 eV es suficiente. Para la

radiación $AlK\alpha$ monocromatizada y para el nivel $Ag\ 3d_{5/2}$, la resolución extrema resulta ser $FWHM_{extrema} = 0.44\ eV$.



Figura 3.9: Analizador hemisférico del equipo multitécnica SPECS PHOIBOS.

La intensidad de la señal integrada I de las partículas medidas (el área bajo el pico con sustracción de *background*) es proporcional al producto del ángulo sólido de aceptación Ω_s , el área de la muestra aceptada A_s y la resolución del analizador ΔE_{an} :

$$I \propto \Delta E_{an} \Omega_s A_s = \Delta E_{an} \Omega_0 A_0 \frac{E_{pass}}{E_{kin}} \propto \frac{E_{pass}^2}{E_{kin}} \quad (3.1.5)$$

donde Ω_0 y A_0 son valores constantes de la aceptación del HSA.

Por otra parte, el analizador PHOIBOS puede operar en dos modos diferentes: 1) Radio de retardo fijo (*FRR, Fixed Retarding Ratio*), en el cual el radio de retardo es $R = E_{kin} / E_{pass}$. Todas las partículas son aceleradas con este mismo factor fijo. Por lo tanto, la energía de paso es proporcional a la energía cinética. La intensidad aumenta con la energía cinética $I \propto E_{kin}$, mientras la resolución en energía decrece. 2) Transmisión del analizador fija (*FAT, Fixed Analyzer Transmission*), donde la E_{pass} y la resolución ΔE_{an} (ecuación 3.1.4) son constantes ajustables. Se ajusta una manteniendo la otra fija. La señal, independiente de la energía cinética, es medida con la misma resolución y la intensidad decrece con la energía cinética: $I \propto 1/E_{kin}$. Ambos modos son posibles para todo tipo de mediciones, pero en ciertas aplicaciones uno es tradicionalmente seleccionado. El modo FRR es mayormente usado en AES e ISS, en cambio el modo FAT es principalmente usado en XPS y UPS. Si la E_{kin} se mantiene constante y el mismo pico es medido con diferentes energías de paso, entonces: $I \propto E_{pass}^2$. En cualquier tipo de estudio interesa que la resolución sea buena. Al trabajar con el modo FRR, la resolución se pierde para altas energías, lo cual es significativo en el caso de XPS. Esto es debido a que los picos en XPS son más angostos que en AES, y los corrimientos de los mismos son los que brindan la información.

3.1.2.h. Mecanismo de Slit Orbit

El mecanismo de ranura (*Slit Orbit*) [13] se usa para cambiar manualmente las ranuras de entrada y salida del analizador. Consiste de un aro

de entrada y uno de salida con un dial rotatorio externo, y el correspondiente al analizador SPECS posee 8 ranuras de entrada y 2 de salida. Se pueden elegir las ranuras de entrada o salida independientemente. Permite posicionar la ranura de entrada y de salida, del tamaño adecuado, en el plano de entrada y de salida del analizador.

El haz de entrada se define por un par de ranuras que están separadas por unos 6 mm. La ranura posterior se encuentra en el plano de entrada y define la resolución de energía del analizador, mientras que la ranura anterior sirve para ajustar la dispersión angular del analizador. Para una resolución de energía, un área de análisis y un ángulo de aceptación dados, debería elegirse la ranura más grande disponible. Esto permite una velocidad de adquisición de cuentas más alta y por consiguiente, un tiempo de medición corto y una buena relación señal-ruido.

El mecanismo *Slit Orbit* junto con el sistema de lentes es necesario para generar la imagen del plano de la muestra sobre el plano de entrada del analizador; definir el área de la muestra analizada y el ángulo sólido de aceptación sobre la muestra; y acelerar/desacelerar las partículas con la energía observada a la energía de paso.

3.1.2.i. Detector – Multiplicador de electrones

El espectrómetro PHOIBOS cuenta con un multiplicador de electrones de canal (*channeltron*-CEMs, MCD) y un pre-amplificador MCD [13]. El MCD (del inglés, *Multichannel Detector*) se presenta como colectores con 9 ranuras de salida en círculos concéntricos en el plano de salida del HSA. La distancia radial entre las ranuras de salida adyacentes se selecciona para cumplir con el

requisito de diferencia de energía cinética constante entre canales adyacentes ΔE_{kin} . El número de partículas N_n que llega a cada colector C_n se cuenta por separado, y estos números son almacenados y pre-procesados en la unidad de obtención de datos.

El CEM consiste en un pequeño tubo de vidrio curvo, cuya pared interior está cubierta con un material de alta resistencia. Como se señala en la sección 3.1.1.e, el impacto de una partícula cargada sobre la pared interna del CEM genera electrones secundarios. Los electrones son acelerados por el alto voltaje (2.5 - 3.5 kV) aplicado a los extremos del tubo, produciendo electrones secundarios adicionales mediante el impacto con la pared del CEM. Este efecto se repite sucesivamente, hasta generar una cascada de electrones en la salida del CEM. El número promedio de electrones que se libera del multiplicador por partícula incidente se denomina ganancia (G). Así, el MCD es un dispositivo con una ganancia alta utilizado para detectar partículas energéticas como electrones, iones y/o radiación. La cascada de electrones emitida se acelera sobre el electrodo colector del CEM, y el pulso de carga se detecta y cuenta en el canal pre-amplificador. En el analizador PHOIBOS, la entrada de un electrón al CEM produce un pulso de salida que contiene un mínimo de 10^7 electrones secundarios (ganancia mínima) y dura aproximadamente 10 nanosegundos. En la zona de ganancia constante (región de plattó), todos los electrones recolectados en la entrada del CEM dan un pulso de electrón en la salida lo suficientemente alto como para ser detectado por la electrónica. Aumentando el voltaje aumenta la ganancia, pero la velocidad de conteo permanece constante. El punto de funcionamiento óptimo es $\sim 50 - 100$ V más allá de región de plattó de la curva.

Debido a la simetría esférica del HSA, la imagen de la ranura de entrada en forma circular con un radio de curvatura R_0 existe en el plano de salida para

electrones monocromáticos con una energía de paso nominal E_{pass} . Las imágenes de electrones que poseen diferentes energías dentro del HSA son círculos concéntricos. En una aproximación de primer orden, la posición de la imagen radial R para electrones con energía cinética E_{kin} está dada por:

$$\frac{R - R_0}{R_0} = \frac{E_{kin} - E_{pass}}{E_{pass}} \cdot \frac{D}{R_0} \quad (3.1.6)$$

donde D es la dispersión del HSA. El valor teórico de D es $D = 2.R_0$. El valor de la dispersión experimental puede ser ligeramente diferente, debido a los campos marginales en los bordes del analizador.

Al barrer rápidamente el voltaje del espectrómetro U_0 , el paso del electrón se mueve a través de cada canal colector paso a paso, y de este modo cada colector registra un espectro completo, con un desbalance de energía fijo entre los canales adyacentes. En principio, al barrer un espectro una vez sobre el área del detector, 9 espectros paralelos se registran simultáneamente. Como la energía cinética de las partículas que llegan al colector se conoce de la ecuación 3.1.6, el número de partículas de cada canal (con la misma energía cinética) simplemente se suma teniendo por resultado un número total de partículas para cada energía cinética.

De la ecuación de dispersión de la energía del analizador (3.1.6), la diferencia de energía (ΔE_{kin}) entre canales adyacentes, con una distancia (ΔR) entre uno y otro, es:

$$\Delta E_{kin} = \frac{\Delta R}{D} \cdot E_{pass} \quad \text{ó} \quad E_{pass} = \frac{D}{\Delta R} \cdot \Delta E_{kin} \quad (3.1.7)$$

donde D es la dispersión del analizador. Especialmente en el modo FRR, donde la energía de paso cambia a lo largo del espectro (y de aquí la diferencia de

energía entre canales adyacentes), es necesario un cálculo de la energía de la partícula detectada. Así, una rutina de *software* calcula la partícula número N_n en el canal C_n con una energía cinética nominal, mediante la interpolación entre los números medidos en el canal C_n a las energías de medición, inmediatamente por debajo o inmediatamente por arriba de la energía nominal. Este algoritmo es inequívoco, ya que nunca hay más de una energía nominal entre dos posiciones de energía medidas. Gracias a la rutina de interpolación, no existe restricción en el paso (*step*) de energía debido al rendimiento del analizador. El rendimiento del analizador de energía limita los rangos y anchos de paso (*step*) posibles. El *software* valida los valores a los valores permitidos más cercanos.

La eficiencia de detección de un CEM con respecto a una partícula se define como la probabilidad de esta partícula o fotón de producir un pulso de salida. El voltaje BIAS (U_{BIAS}), producido en el HSA, determina la energía de conversión de las partículas cargadas que afectan el CEM:

$$E_{conv} = -qU_{BIAS} + E_{pass} . \quad (3.1.8)$$

El voltaje de conversión apropiado tiene dos requerimientos que deben ser cumplidos simultáneamente: 1) La energía de las partículas debe ser apropiada para la producción máxima de emisión de electrones secundarios cuando impactan con la pared del CEM. Para los electrones, ésta se encuentra aproximadamente en el rango de energía entre 100 – 800 eV. 2) Para los iones, la producción aumenta con la energía cinética hasta aproximadamente 10 keV. Los ajustes estándares son $U_{BIAS} = + 90$ V para electrones, y $U_{BIAS} = - 2000$ V para iones.

El voltaje principal de retardo del espectrómetro U_0 es numéricamente igual a la diferencia entre la energía cinética (E_{kin}) y la energía de paso (E_{pass}) más la función de trabajo (Φ). Debido a la diferente polaridad de la lente y los voltajes de hemisferios en los diferentes modos del analizador (XPS, AES, UPS o ISS) el valor U_0 se calcula mediante:

$$U_{groundplate} = (E_{kin} - E_{pass} - \Phi) / q. \quad (3.1.9)$$

El voltaje del espectrómetro se aplica sobre un dispositivo de conexión a tierra y el elemento 10 de la lente. El espectrómetro y la muestra están conectados para asegurar que las energías de Fermi estén en el mismo nivel de referencia. La energía de enlace esta dada por:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_M. \quad (3.1.10)$$

siendo Φ_M la función trabajo de la muestra.

La energía E'_{kin} es medida por el espectrómetro y luego de calibrar la función trabajo del espectrómetro ($\Phi_{spectr.}$), la energía de enlace de la muestra (E_B) relativa al nivel Fermi se puede medir sin conocer la función de trabajo de la muestra (Φ_M):

$$E_B = h\nu - E'_{kin} - \Phi_{spectr.}. \quad (3.1.11)$$

La función de trabajo del analizador SPECS es 4.17 eV.

3.2. Método experimental

3.2.1. Preparación del sustrato de Cu(001)

La muestra utilizada en esta tesis es un monocristal de cobre con orientación (001) *Goodfellow*, de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor, cortado con una precisión mejor que 1° y pulido con una rugosidad menor a 0.03 micras.

La preparación del sustrato se inicia con un pulido mecánico con pastas de diamante, con un tamaño de grano final de 1 μm . El estado final de la superficie se obtiene mediante un pulido electroquímico en una solución de: 74% H_3PO_4 , 17% H_2O y 9% H_2SO_4 , con valores iniciales de 1.9 V y 300 mA de tensión y corriente, respectivamente. La corriente inicial desciende hasta estabilizarse en aproximadamente 8 mA luego de transcurrido unos 3 minutos. A continuación, se retira la muestra de la solución y se enjuaga con agua destilada durante 15 - 20 segundos. Finalmente, se sumerge en acetona y se seca con una corriente de nitrógeno.

3.2.2. Limpieza del cristal de Cu(001) en UHV

Cuando un proyectil atómico de algunos keV's de energía incide sobre un sólido se produce una gran variedad de efectos secundarios. En sucesivas colisiones el proyectil entrega energía a los átomos del blanco que pueden a su vez ponerse en movimiento, generando una cascada de colisiones. La interacción de la cascada con la superficie provoca la emisión de átomos del sólido. La remoción de átomos del sólido inducida por bombardeo iónico se

denomina “erosión iónica” (*sputtering*). El acabado final de la superficie del monocristal de cobre se obtiene una vez introducido éste en la cámara de UHV. Ahí se lo somete a repetidos ciclos de bombardeo iónico y recocido. El bombardeo se realiza con iones de Ar^+ de 1 - 1.5 keV durante 30 a 50 minutos para remover átomos de impurezas, principalmente C y O, presentes en toda muestra que ha sido expuesta al aire o en aquellas que han permanecido en alto vacío tiempos largos. El ángulo de incidencia del cañón de iones del PHI SAM 590A es 54° con respecto a la normal a la superficie y 35° en el sistema SPECS. El recocido térmico se efectúa a 500°C durante 5 minutos. Mientras en la cámara PHI SAM 590A el calentamiento es solamente por radiación, en la cámara SPECS es necesario el bombardeo electrónico para alcanzar las temperaturas requeridas. Los ciclos se repiten hasta no observarse contaminación de C y O en los espectros AES y XPS.

3.2.3. Implantación de nitrógeno

Con el objetivo de implantar nitrógeno sobre Cu(001), se bombardea la superficie limpia del cristal con iones N_2^+ producidos por el cañón de iones del equipo comercial PHI SAM 590A y del UNI SPECS, según el caso. El gas de nitrógeno empleado es de 99.999 % de pureza. El ángulo de incidencia del cañón de iones del PHI SAM 590A es 54° con respecto a la normal a la superficie y 0° en el sistema SPECS. Las energías primarias utilizadas en los experimentos son variadas entre 0.5 y 5 keV, y la dosis de nitrógeno es 1.5×10^{16} iones/cm² en todos los casos.

El seguimiento de la implantación se realiza observando los picos Auger de las transiciones del nitrógeno N_{KLL} (379 eV) y del cobre Cu_{MNV} (60 eV),

Cu_{LVV} (920 eV). Las señales del carbono C_{KLL} (271 eV) y del oxígeno O_{KLL} (503 eV) [6], se monitorean para controlar la limpieza de la superficie. Durante este experimento el sustrato de Cu(001) se mantiene a temperatura ambiente (RT), con una presión del orden de 10^{-9} mbar en la cámara de UHV Auger y del orden de 10^{-8} mbar en la del equipo SPECS, debido al ingreso de N_2 en la cámara de análisis.

3.2.4. Adquisición de espectros Auger

Las mediciones AES, presentadas en el Capítulo 4, se realizan en el sistema de análisis de superficies comercial PHI SAM 590A. La presión base en esta cámara es del orden de 10^{-10} mbar. Los espectros Auger se adquieren en su forma derivada con un analizador cilíndrico de paso simple, con una resolución en energía de 0.6 % y una amplitud de modulación de 4 V pico a pico. La energía primaria del haz de electrones es de 3 keV y la densidad de corriente de 4 mA/cm². A modo de ejemplo, en la Figura 3.10 (a) se muestra un espectro Auger de la superficie limpia de Cu(001). En estas condiciones, sólo se detectan las señales de las transiciones MVV (60 eV) y LVV (920 eV) del cobre [6].

Debido que en algunos materiales el bombardeo con electrones produce daño en la superficie (*sputtering* electrónico), se controla que el valor de la densidad de corriente de electrones utilizado para la adquisición de espectros no produzca variaciones detectables mediante AES en la superficie bombardeada con nitrógeno. Con este fin, se bombardea la muestra de Cu(001), con nitrógeno implantado, durante el tiempo involucrado en la adquisición de varios espectros Auger en un experimento. La densidad de corriente de

electrones es de 25 mA/cm² y la energía primaria de 3 keV. Se concluye que el daño producido en la forma de la línea Auger del N y del Cu por el bombardeo electrónico es despreciable. El haz de electrones sólo incide sobre la superficie del sistema N/Cu(001) durante la adquisición de los espectros.

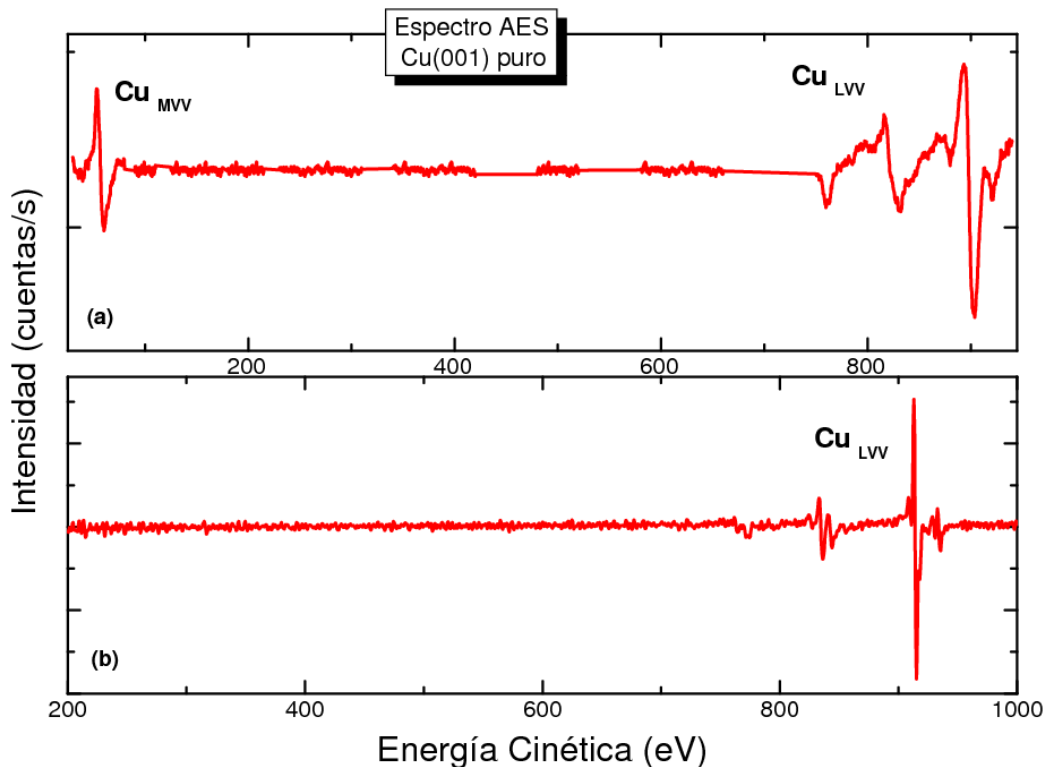


Figura 3.10: (a) Espectro Auger correspondiente a una muestra de Cu(001) limpia obtenido mediante el analizador cilíndrico de paso simple del PHI SAM 590A y (b) obtenido mediante el analizador hemisférico SPECS PHOIBOS.

En la cámara SPECS, los espectros Auger se adquieren en su forma integrada mediante el analizador hemisférico SPECS PHOIBOS. La presión base en esta cámara es del orden de 10⁻¹⁰ mbar. El modo de las lentes usado es *High Magnification* para optimizar la resolución espacial y el modo de análisis es *Fixed*

Retarding Ratio con $E_{kin} / E_{pass} = 11.9$. Así, se registra el número de electrones emitidos en función de la energía cinética en forma directa. La energía primaria del haz de electrones es de 3 keV y la densidad de corriente de 4 mA/cm². A modo de ejemplo, en la Figura 3.10 (b) se muestra un espectro Auger de la superficie limpia de Cu(001). En estas condiciones, sólo se detecta la señal de la transición LVV (920 eV) del cobre.

3.2.5. Adquisición de espectros mediante XPS

El análisis de las superficies mediante XPS (Capítulo 5) se realiza en el equipo multitécnicas de superficies UNI SPECS. Los espectros de XPS se adquieren en su forma integrada mediante el analizador hemisférico SPECS PHOIBOS. El modo de las lentes usado es *Large Area* para optimizar la transmisión del analizador cuando se adquiere un espectro completo, y *High Magnification* para adquirir los picos de N, Cu, C y O. El modo de análisis es *Fixed Analyzer Transmission* con una E_{pass} y resolución ΔE_{an} constantes.

Como fuente de radiación primaria se emplea la línea $AlK\alpha$ del ánodo de Al (1486.6 eV) y la línea $MgK\alpha$ del ánodo de Mg (1253.6 eV) con una potencia de 100 W, en ambos casos. La escala de energía se calibra usando el pico de XPS de plata: $Ag 3d_{5/2}$. Se utilizan ambas fuentes de radiación para evitar la superposición de las señales de fotoemisión y Auger de los elementos a evaluar. De esta forma, se emplea el ánodo de Al para estudiar el pico del nivel interno N 1s y el ánodo de Mg para evaluar elementos contaminantes como C y O. A modo de ejemplo, en las Figuras 3.11 (a) y (b) se muestran espectros de XPS de la superficie del sistema N/Cu(001), adquiridos utilizando la línea $AlK\alpha$ y la de $MgK\alpha$ respectivamente. El pico de fotoemisión que aparece a una energía de

enlace (BE, del inglés *Binding Energy*) de 397.2 eV corresponde al nivel interno del nitrógeno N 1s, y se superpone con los picos correspondientes a las transiciones Auger LVV del Cu utilizando el ánodo de Mg. Las señales más intensas, que se observan a 932.8 eV y 952.8 eV, son las correspondientes a los niveles internos del cobre Cu $2p_{3/2}$ y Cu $2p_{1/2}$, productos del desdoblamiento spín-orbita. Los picos correspondientes a los niveles internos del C 1s y del O 1s aparecen a una energía de enlace de 284 eV y 532 eV respectivamente. La señal del estado interno del oxígeno se superpone con la señal Auger del Cu LVV (566.6 eV) empleando la línea AlK α .

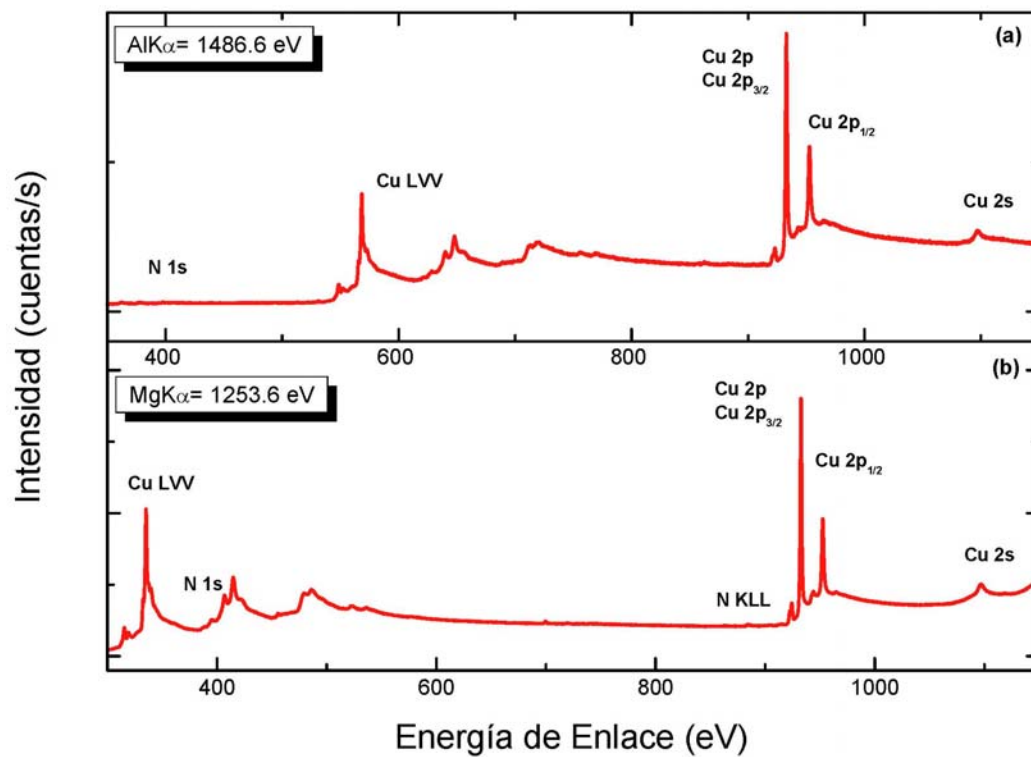


Figura 3.11: Espectros de XPS correspondiente a una muestra de Cu(001) con nitrógeno implantado, empleando el ánodo de AlK α (a) y de MgK α (b).

3.2.6. Adquisición de espectros mediante ISS

Los experimentos de ISS, para caracterizar la estructura cristalina del sistema N/Cu(001) (Capítulo 6), se realizan en el sistema comercial UNI SPECS. En esta cámara, la muestra está montada sobre un manipulador que permite realizar tres movimientos traslacionales (x , y , z) y dos rotacionales. Estos movimientos rotacionales corresponden a los ángulos θ y ϕ definidos en el Capítulo 2 (θ : ángulo de incidencia del haz medido respecto de la superficie, ϕ : ángulo medido en la superficie entre la línea del haz y una dirección principal del cristal (Figura 2.11)).

Todas las mediciones de ISS se realizan usando He^+ de 2 keV de energía primaria como proyectil y un ángulo de dispersión δ de 125° . El haz de He^+ se genera mediante el cañón de iones con bombeo diferencial y utilizando el filtro de masas. La densidad de corriente de iones He^+ se elige de forma tal que el daño producido por el bombardeo iónico sea despreciable en el tiempo involucrado en la adquisición de varios espectros ISS en un experimento. El proyectil He produce siempre erosión iónica de la superficie de Cu(001) con nitrógeno implantado, siendo este daño apreciable luego de un tiempo de bombardeo. Los espectros ISS se adquieren mediante el analizador hemisférico SPECS PHOIBOS. El modo de las lentes empleado es *Small Area* con un diámetro de haz de 0.1 mm. El modo de análisis es *Fixed Retarding Ratio* con $E_{kin} / E_{pass} = 5 - 10$. Durante la adquisición de los espectros la presión en la cámara es de 1×10^{-7} mbar, debido a la incorporación de He en la cámara de UHV. Puesto que la velocidad de bombeo de las bombas iónicas es baja, este experimento como el siguiente, se realizan bombeando la cámara sólo con las bombas turbomoleculares.

3.2.7. *Adquisición de espectros mediante ARUPS*

Todas las mediciones de ARUPS (presentadas en el Capítulo 7) se realizan utilizando la fuente de radiación ultravioleta (UV) del sistema SPECS. La energía discreta del fotón correspondiente a la línea HeI ($h\nu$) es 21.22 eV, con un ancho de línea de 3 meV. Esta fuente de resonancia necesita bombeo diferencial entre la región de descarga y la sección muestra-espectrómetro. La descarga se mantiene a 50 mA con una presión en la región de descarga de 0.1 - 1 mbar. En estas condiciones, la presión en la cámara de UHV es del orden de 3×10^{-7} mbar. Los experimentos se realizan a presión del gas constante en el sistema. Con el objetivo de que la absorción de gases sea mínima, los espectros de fotoemisión se obtienen con un sólo barrido por espectro. Durante las mediciones de ARUPS, la muestra se mantiene a temperatura ambiente. Los espectros se adquieren en su forma integrada mediante el analizador hemisférico PHOIBOS. El modo de las lentes utilizado es *High Angular Dispersion* (400 V) para obtener resolución angular y el modo de análisis es *Fixed Analyzer Transmission* con una energía de paso $E_{pass} = 3.6$ eV y resolución ΔE_{an} constantes.

3.2.8. *Condiciones para el decaído iónico*

El experimento de decaído iónico se lleva a cabo en el equipo comercial PHI SAM 590A con un haz de iones Ar^+ de 1.5 keV de energía incidente y una densidad de corriente de $1 \mu A/cm^2$. El haz se barre sobre una superficie de 2×2 mm² con un haz de electrones de diámetro inferior a los 100 μm , minimizando, de esta forma, los efectos de borde. En estas condiciones la velocidad de

decapado es del orden de 0.01 nm/s, lo que permite la adquisición de un número razonable de espectros (50) durante la erosión del *film* implantado. El centrado de los cañones y la determinación de las densidades de corriente se realizan con una copa de Faraday [14].

Referencias

- [1] D. Briggs, M. P. Seach, "Practical Surface Analysis, by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", Editorial John Wiley & Sons, New York (1987).
- [2] Isidoro Vaquila, "Determinacion de oxidos de Titanio mediante Espectroscopia de Electrones Auger y Analisis de Factores", Trabajo de tesis presentado para acceder al Grado Académico de Doctor en Física de la Universidad Nacional de Rosario (1997).
- [3] Manuales Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, Minnesota 55344, USA.
- [4] Kimball Physics Inc., Kimball Hill Rd., Wilton, NH 03086-9742 USA.
- [5] R.R. Koropecski, J. Ferrón, G.D. Ruano Sandoval. Patent Pending, P 090100486, February 12 (2009).
- [6] P.W.Palmberg, G.E.Riach, R.E.Weber, N.C.Mac Donald, "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Phys. Electronics Industries, Edina, Minnesota (1972). L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Phys. Electronics Industries, Inc., Minnesota USA (1976).
- [7] <http://www.specs.de/>
- [8] www.mdc-vacuum.com
- [9] Manual for Electron Source EQ 22/35. Version 1.0 from 28.10.04.SPECS GmbH - surface Analysis and Computer Technology, Voltastrasse 5, D-13355 Berlin GERMANY.
- [10] Manual for the Ion Source IQE 12/38, Art.No. 10867035, Version 1.5 (2004).

[11] Manual for the X-ray Source XR50. Version 1.8, SPECS GmbH- Surface Analysis and Computer Technology Voltastrasse 5, D-13355 Berlin, GERMANY (2007).

[12] User Manual for UV-Source UVS 10/35. Version 2.2, SPECS GmbH - Surface Analysis and Computer Technology Voltastrasse5 D-13355 Berlin, GERMANY (2008).

[13] Manual for the energy analyzer PHOIBOS 150 and for the energy analyzer PHOIBOS 100 as well. Version 2.2, SPECS GmbH - Surface Analysis and Computer Technology Voltastrasse 5 D-13355 Berlin, GERMANY (2008).

[14] T. Suzuki, K. Hirokawa, Y. Fukuda, K. Suzuki, S. Hashimoto, N. Usuki, N. Gennai, S. Yoshida, M. Koda, H. Sezaki, A. Horie, A. Tanaka, T. Ohtsubo, Surface and Interface Analysis, 18 (1992) 594-600.

Capítulo 4

Difusión activada térmicamente de nitrógeno implantado en Cu(001)

*C*apítulo 4

*D*ifusión activada térmicamente de *nitrógeno implantado en Cu(001)*

*I*ntroducción

Con el objetivo de caracterizar la difusión activada térmicamente de nitrógeno implantado en Cu(001), se combina el estudio mediante espectroscopia de electrones Auger (AES) de la evolución de muestras implantadas a diferentes energías y recocidas a diferentes temperaturas, con el análisis en profundidad por decapado iónico. Para identificar los mecanismos de difusión térmica, se comparan los perfiles de profundidad experimentales con simulaciones de Monte Carlo del tipo cinético (KMC).

4. Resultados y Discusión

4.1. Dependencia con la energía del ión N_2^+

El rango, o longitud de penetración de un ión en un sólido, es un parámetro fuertemente dependiente de la energía, y creciente en el rango de nuestro equipamiento (0.5 - 5 keV) [1]. Es por ello que, la distribución de nitrógeno implantado en la muestra de Cu(001) dependerá de la energía de implantación.

En la Figura 4.1 se muestra la evolución de la concentración superficial de nitrógeno sobre la superficie de Cu(001) en función de la dosis de nitrógeno implantado, para diferentes energías de implantación. El seguimiento se realiza a través de las amplitudes pico a pico correspondientes a las transiciones Auger de nitrógeno N_{KLL} (379 eV) y de cobre Cu_{MNV} (60 eV), Cu_{LVV} (920 eV) [2]. Con el objetivo de independizar los resultados de las condiciones experimentales, los mismos se presentan en forma de relación entre el pico de N_{KLL} (379 eV) y el pico de cobre Cu_{LVV} de alta energía (920 eV), N_{KLL}/Cu_{LVV} .

El comportamiento de nitrógeno superficial es similar para las cuatro energías evaluadas. La señal Auger de nitrógeno N_{KLL}/Cu_{LVV} aumenta en forma gradual hasta alcanzar un valor de saturación, siendo la concentración de nitrógeno en la superficie de Cu(001) menor cuanto mayor es la energía del ión N_2^+ . Al aumentar la energía de bombardeo del N_2^+ la longitud de penetración del ión en el sólido también aumenta. La dosis de nitrógeno implantado es la misma para todas las energías estudiadas, sin embargo, la distribución en profundidad en el interior del cristal es diferente para cada caso.

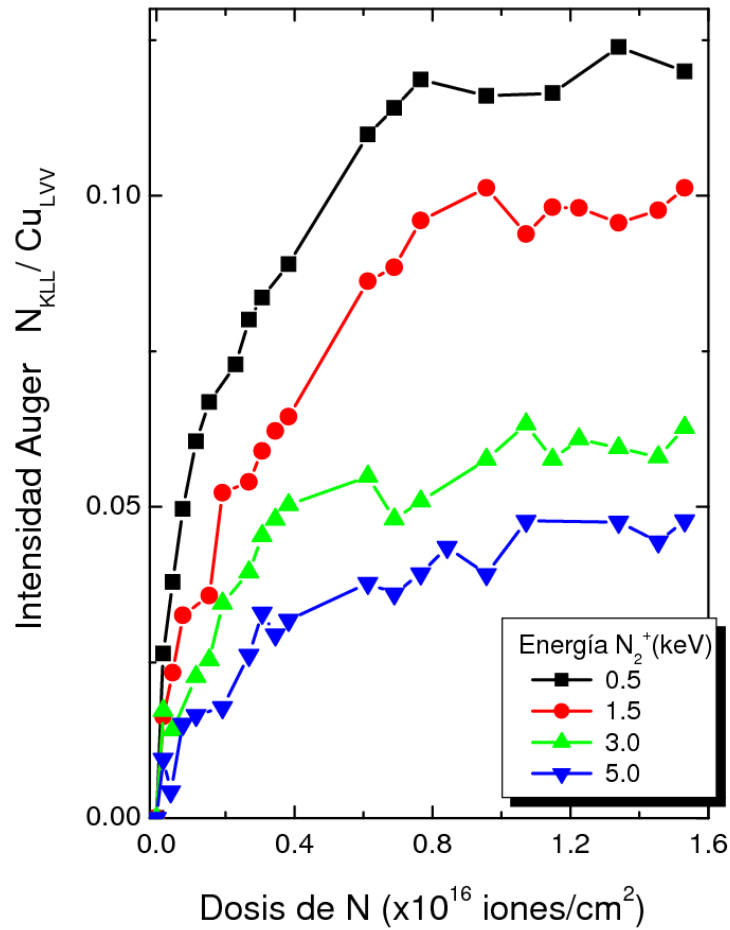


Figura 4.1: Evolución de la cantidad de nitrógeno en la superficie de Cu(001) para diferentes energías de bombardeo del ión N_2^+ .

La señal Auger de nitrógeno N_{KLL} (Y) es proporcional a la integral de la distribución en profundidad de nitrógeno implantado ($N(x)$) pesada con la profundidad de escape del electrón Auger (λ) de la siguiente manera [3]:

$$Y \propto \int_0^{\infty} N(x) e^{-x/\lambda} dx, \quad (4.1)$$

siendo el valor de la profundidad de escape de los electrones Auger para el rango de energías estudiado entre 1 y 2 nm. A menor energía de implantación, el rango o longitud de penetración (x) del ión N_2^+ es menor al correspondiente a mayor energía. Por lo tanto, hay una gran cantidad de átomos de N a una profundidad menor para menores energías de bombardeo. La probabilidad de detección de los electrones Auger, correspondientes a la transición KLL del nitrógeno, decae exponencialmente con la profundidad (x). Esto implica que, existe mayor probabilidad de detectar nitrógeno implantado a menores energías que a mayores. A mayor energía de bombardeo, el rango (x) es mayor y la probabilidad de detección menor. Así, es esperable que la señal de nitrógeno N_{KLL}/Cu_{LVV} sea menor para altas energías de implantación (5 keV) como se observa en la Figura 4.1.

Una estimación de la distribución en profundidad $N(x)$, de los átomos de nitrógeno en el monocristal de Cu(001) luego de la implantación, puede obtenerse a partir de programas de simulación numérica basados en el método de Monte Carlo. En este trabajo se utiliza el SRIM [4,5] (*Stopping and Range of Ions in Matter*), consistente en un conjunto de programas que calculan el poder de frenado y alcance de iones en un material, en un rango de energía entre 10 eV y 2 GeV, usando un tratamiento mecánico-cuántico de las colisiones entre iones y átomos. El TRIM (*the Transport of Ions in Matter*) es el programa de Monte Carlo más completo que se incluye con este paquete. Acepta como entrada blancos complejos hechos de materiales compuestos de hasta ocho capas, cada una de diferentes materiales. Calcula la distribución final en 3D de los iones y también todos los fenómenos cinemáticos asociados con la pérdida de energía del ión. El código configura ciertos algoritmos estadísticos que permiten al ión saltar entre colisiones calculadas y después promediar los resultados de la colisión sobre el intervalo considerado. Durante las colisiones,

el ión y los átomos del blanco interactúan por colisiones coulombianas apantalladas, que incluyen el intercambio y las interacciones de correlación entre las capas de electrones solapadas. Calcula las pérdidas de energía utilizando tablas tabuladas mediante los métodos descritos en J.F. Ziegler [6]. El estado de carga del ión dentro del blanco se describe usando el concepto de carga efectiva, que incluye un estado de carga dependiente de la velocidad y del apantallamiento de gran alcance debido al mar de electrones del blanco.

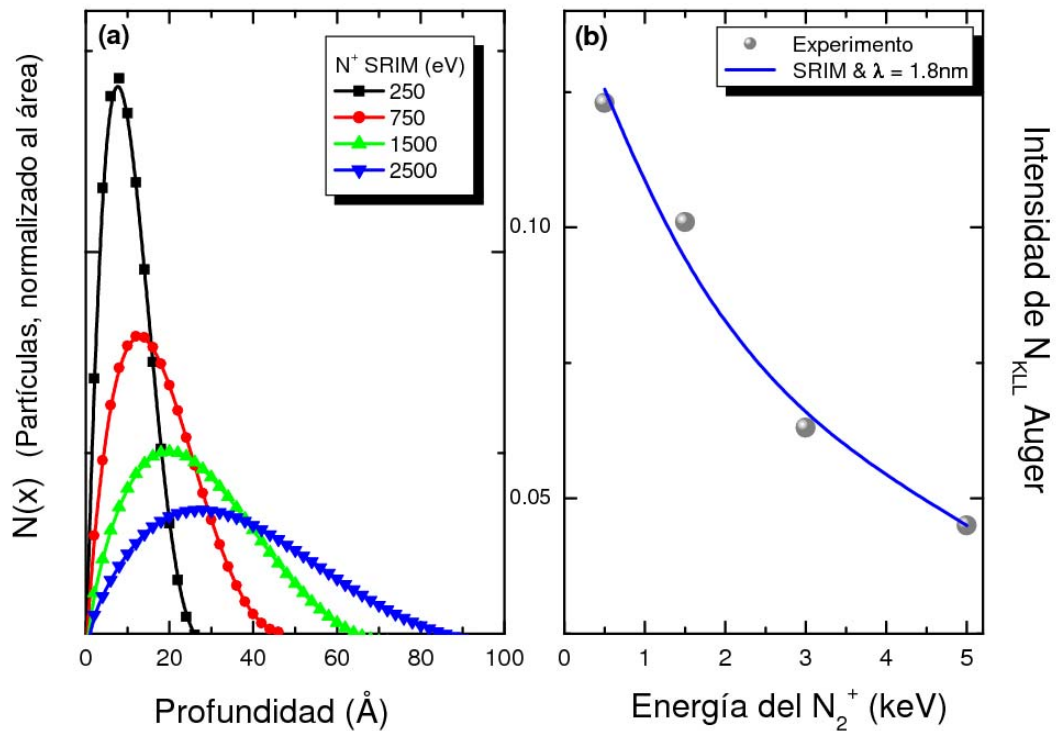


Figura 4.2: (a) Distribución en profundidad de nitrógeno $N(x)$ de acuerdo a las simulaciones del SRIM. (b) Intensidad Auger correspondiente a estas distribuciones obtenida a partir de la expresión 4.1 y $N(x)$ utilizando λ como parámetro de ajuste, comparada con los resultados experimentales.

En la Figura 4.2 (a) se presenta el perfil de concentraciones en profundidad de nitrógeno obtenido mediante el SRIM, para diferentes energías de bombardeo. Este programa utiliza proyectiles atómicos para sus cálculos. Por lo tanto, para realizar comparaciones con los resultados experimentales, se evalúan las energías correspondientes a la mitad de las del ión N_2^+ experimentales. Los resultados mostrados en esta Figura confirman cuantitativamente los comentarios previos. En efecto, los resultados del SRIM muestran una penetración mayor de los átomos de N para energías incidentes crecientes de los iones.

En la Figura 4.2 (b) se puede apreciar que el cálculo de la señal Auger, basado en las distribuciones del SRIM y utilizando una profundidad de escape (λ) de 1.8 nm, muestra un excelente acuerdo con las mediciones Auger. El valor de la profundidad de escape de los electrones Auger, obtenido del ajuste con los datos experimentales, resulta algo mayor al correspondiente al electrón Auger N_{KLL} (380 eV) moviéndose en cobre (1.8 nm *vs* 0.84 nm [7]). Esto es esperable considerando los cambios producidos en la composición química del sustrato de Cu(001) originados por la implantación de nitrógeno. En un material semiconductor como el nitruro de cobre (Cu_xN), ciertos mecanismos de frenamiento para electrones energéticos presentes en un metal como son la excitación de plasmones, pueden resultar inhabilitados incrementando en consecuencia la profundidad de escape de los electrones Auger.

En resumen, la concentración de N en la superficie, para una misma dosis implantada, disminuye al aumentar la energía del ión incidente como consecuencia de un incremento en el rango de penetración de estos iones. El valor obtenido para el ajuste de la profundidad de escape, comparado con el de Cu puro, muestra que el proceso de nitruración reduce los procesos de

frenamiento de los electrones. Esto es compatible con la formación de compuestos de Cu_xN ya que su carácter semiconductor debe disminuir la generación de plasmones, uno de los principales mecanismos de frenamiento de los electrones energéticos en metales.

4.2. Dependencia con la temperatura del sustrato

El proceso de generación de nano-estructuras de nitruro de cobre (Cu_xN) involucra el recocido del sustrato, por ello es importante determinar los mecanismos de difusión inducidos térmicamente. En la Figura 4.3 (a) se presenta la evolución de la relación de las transiciones Auger de nitrógeno (N_{KLL}) y de cobre (Cu_{LVV}) para muestras de Cu(001) implantadas con N_2^+ a 0.5 keV y recocidas a diferentes temperaturas (200, 300 y 400 °C). En la Figura 4.3 (b) se muestra la variación de la señal de N ($N_{\text{KLL}}/\text{Cu}_{\text{LVV}}$) en función del tiempo de calentamiento, para muestras recocidas a 400 °C, luego de ser implantadas con diferentes energías (0.5, 1.5, 3 y 5 keV).

En ambos paneles ((a) y (b)) de la Figura 4.3, se puede apreciar que, tanto para las diferentes energías de implantación del N_2^+ como temperaturas de recocido, la cantidad de nitrógeno en la superficie aumenta inicialmente cuando el sustrato es calentado. El calentamiento del sistema induce la difusión de nitrógeno en Cu(001) causando un aumento inicial de la relación Auger $N_{\text{KLL}}/\text{Cu}_{\text{LVV}}$ en las primeras capas. Esto indica que el calentamiento no sólo produce un reordenamiento bidimensional (2D) en la superficie, responsable de generar las nano-estructuras auto-organizadas, sino que también induce una importante difusión en la dirección perpendicular a la superficie de cobre.

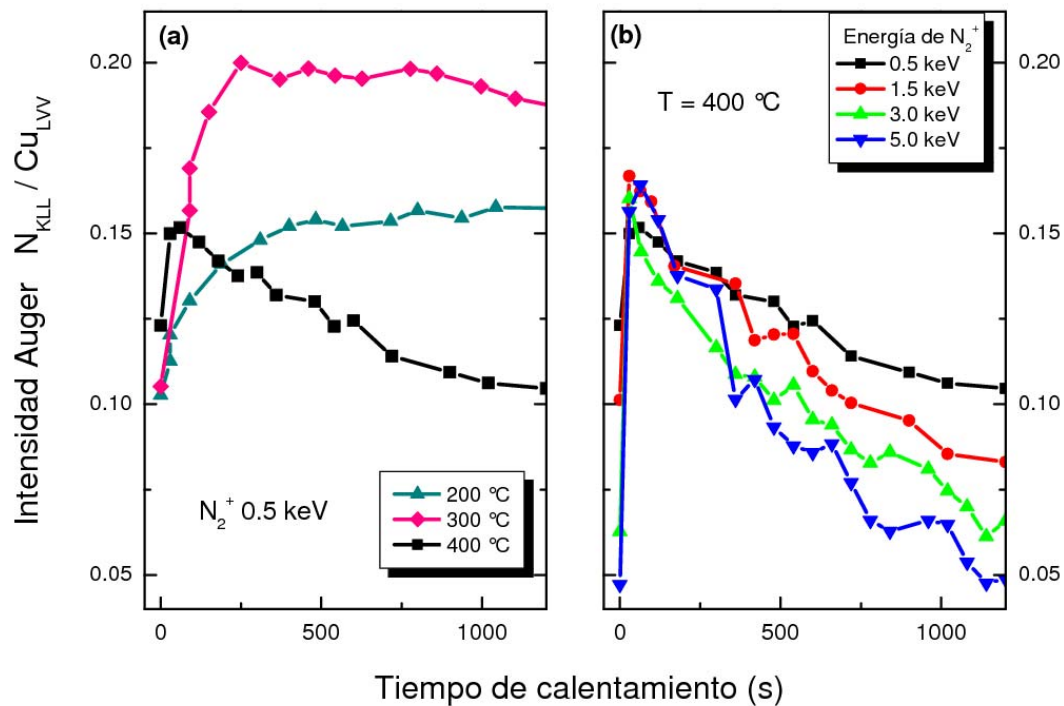


Figura 4.3: (a) Evolución de la cantidad de N en la superficie de Cu(001) en función del tiempo de calentamiento para diferentes temperaturas del sustrato (0.5 keV) y (b) para diferentes energías de implantación (400°C).

Tanto los valores máximos de la concentración de N superficial como la velocidad de decaimiento dependen de la temperatura del sustrato y de la energía de implantación. Así, en la Figura 4.3 (a) para 200 °C se observa que la concentración de N aumenta hasta alcanzar un valor máximo y luego permanece constante hasta el tiempo analizado ($t = 1200$ s). Para 300 °C, la evolución de la relación Auger N_{KLL}/Cu_{LVV} es similar que para 200 °C, sin embargo la concentración de N superficial comienza a decaer en $t = 1200$ s. La evolución para 400 °C es más rápida y el máximo valor de nitrógeno obtenido es menor respecto de los correspondientes a las demás temperaturas. A esta

temperatura, al incremento de la señal Auger sigue la disminución (en $t = 1200$ s) y desaparición de nitrógeno (a tiempos más grandes).

Las evoluciones mostradas en la Figura 4.3 (b) presentan el rasgo característico de incrementar rápidamente la concentración de N en la superficie para luego decaer. Los valores similares de los máximos de la relación Auger N_{KLL}/Cu_{LVV} , obtenidos con temperatura para todas las energías analizadas, sugieren que la difusión de nitrógeno es preferencial hacia la superficie. Esto es significativo considerando que este material se utiliza como base para sistemas nano-estructurados auto-organizados [8,9]. Si la formación de nano-estructuras implica la implantación de nitrógeno seguida del recocido del sustrato, una difusión isotrópica o, peor aún, una difusión preferencial hacia el interior del cristal, finalizará con la contaminación en profundidad del sustrato de Cu(001) con nitrógeno.

4.3. Difusión no isotrópica de nitrógeno en Cu(001)

En la sección anterior se acotan los rangos de temperatura en los cuales el N difunde, aumentando primero su concentración en la superficie, para luego disminuir y desaparecer. La forma de difusión es importante tanto desde el punto de vista básico, el cómo y el porqué, como desde el punto de vista tecnológico. El nitrógeno puede difundir hacia la superficie y desorberse como N_2 , o puede difundir al interior contaminando el cristal. El estudio de la difusión de nitrógeno en Cu(001) se aborda de dos maneras distintas. Por un lado, se realizan simulaciones basadas en el método de Monte Carlo y por otro se realizan perfiles de concentración para diferentes condiciones iniciales, antes

y después de recocer la muestra. La comparación entre ambos casos permite dilucidar el mecanismo de difusión.

La simulación cinética Monte Carlo (KMC) realizada utiliza como configuración inicial la distribución en profundidad del nitrógeno en el cristal de cobre $N(x)$ mediante el uso del programa SRIM [4]. El modelo es unidimensional, así es que los átomos de N pueden moverse solamente hacia el interior del cristal o hacia la superficie. En este cálculo, no se determinan valores absolutos como barreras o coeficientes de difusión. Por lo tanto, no está vinculado con ninguna escala de tiempo. En el caso de considerar difusión isotrópica, el cálculo utiliza probabilidades iguales (0.5) para la difusión hacia la superficie o hacia el interior del sólido. En cambio, $P_{in} > (<) P_{out}$ para la difusión preferencial hacia el interior del sólido (hacia la superficie).

En el panel izquierdo de la Figura 4.4 se muestra la evolución de la distribución en profundidad, a partir de la concentración $N(x)$ obtenida del SRIM, para difusión isotrópica y dos energías de N_2^+ (5 keV (a) y 0.5 keV (c)) evaluadas a 400 °C. Analizando estas curvas se encuentra que, a pesar de utilizar difusión isotrópica en la simulación MC, la limitación impuesta por la presencia de una superficie induce que todos los átomos de nitrógeno estén finalmente distribuidos en profundidad. La combinación en la simulación de la difusión isotrópica y la presencia de la superficie es la responsable de que, la concentración en la superficie pueda aumentar, como se observa en los experimentos. Para que esto ocurra y pueda ser observado por AES, la distribución inicial de nitrógeno $N(x)$ debe tener una profundidad en el sólido mayor que la profundidad de escape de los electrones Auger.

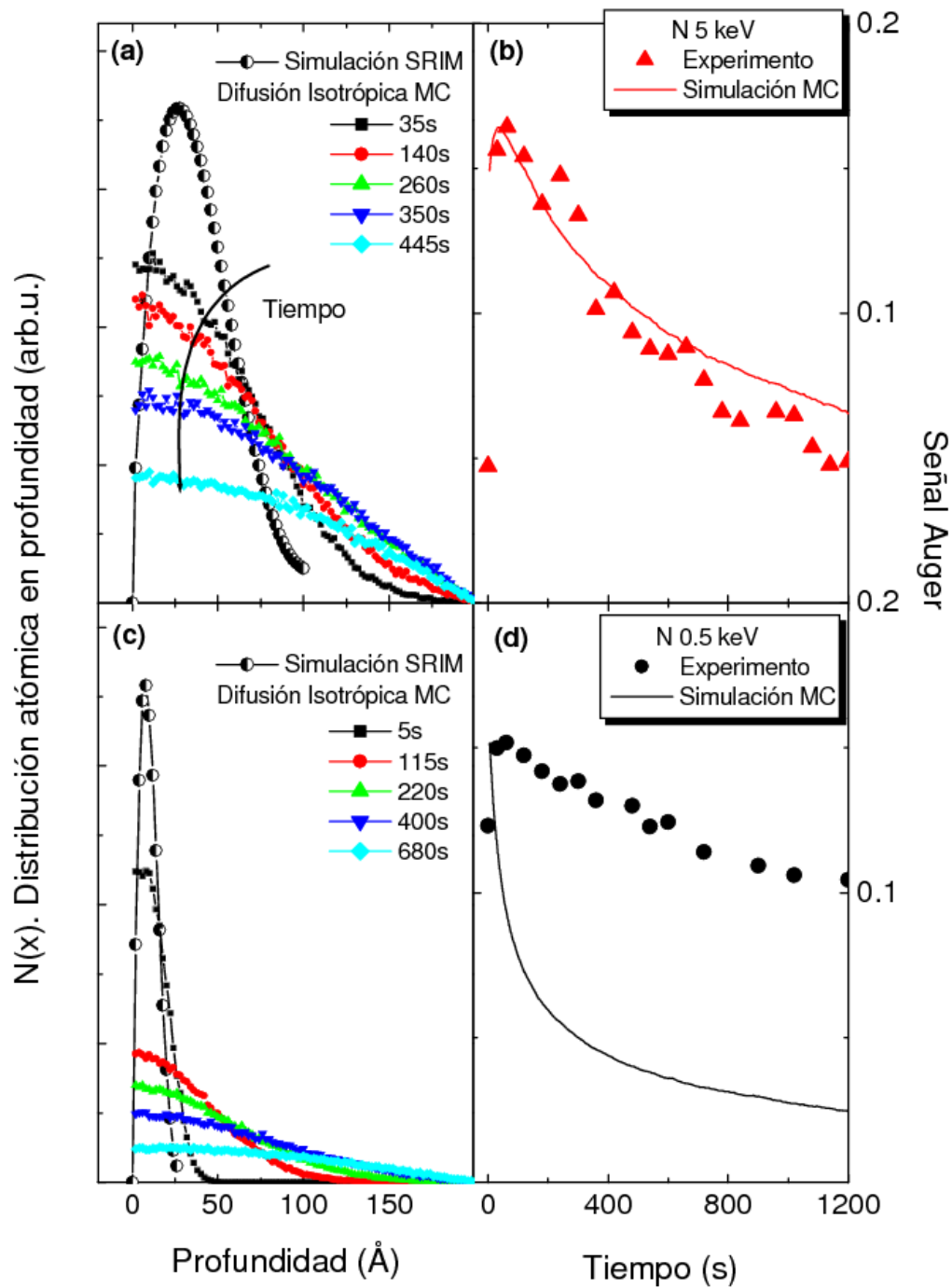


Figura 4.4: Distribución en profundidad atómica MC obtenida a través de una difusión isotrópica para dos energías de N_2^+ (5 keV (a), 0.5 keV (c)), y 400 °C de temperatura de calentamiento. Simulación de la evolución de la señal Auger en función del tiempo de calentamiento a 400 °C comparada con la experimental (5 keV (b), 0.5 keV (d)).

A partir de cada una de las distribuciones $N(x)$ obtenidas con la simulación MC (Figura 4.4 (a) y (c)) se calcula la señal Auger de nitrógeno mediante la expresión 4.1. Para poder comparar los resultados obtenidos con el programa de simulación con los experimentales es necesario ajustar la escala temporal. Para ello, la señal Auger MC en función del número de pasos MC se ajusta a la evolución de la señal Auger de N experimental durante el tiempo de calentamiento, para uno de los casos experimentales. En este caso se utiliza la medición de N_2^+ implantado a 5 keV. De esta forma, se ajusta la escala de tiempo de la simulación KMC y se puede comparar con los resultados experimentales para otras energías de implantación.

En el panel derecho de la Figura 4.4 (b y d), se compara la evolución Auger experimental en el tiempo de recocido con los resultados obtenidos a través de la simulación KMC. Como se observa en la Figura 4.4 (b), si no se considera el aumento de la señal en el inicio del proceso experimental, se obtiene un ajuste razonable para 5 keV. Sin embargo, la simulación claramente falla para las otras energías del ión N_2^+ . En el resultado mostrado en la Figura 4.4 (d) (0.5 keV) se observa que, la difusión isotrópica predice una caída rápida en la intensidad de la señal Auger y la ausencia del máximo observado experimentalmente. Este comportamiento se debe a que la distribución de nitrógeno MC llega al máximo de intensidad muy cerca de la superficie. El pequeño incremento en la cantidad de nitrógeno en la superficie, producido por el proceso de difusión isotrópica, no es suficiente para aumentar la intensidad de la señal debido a que la profundidad de escape de los electrones Auger es del orden o mayor que el rango de los iones para esa energía. La conclusión de este estudio es que no es posible ajustar la evolución de la señal Auger de N con temperatura para ambas energías de bombardeo simultáneamente si se supone que la difusión de N es isotrópica.

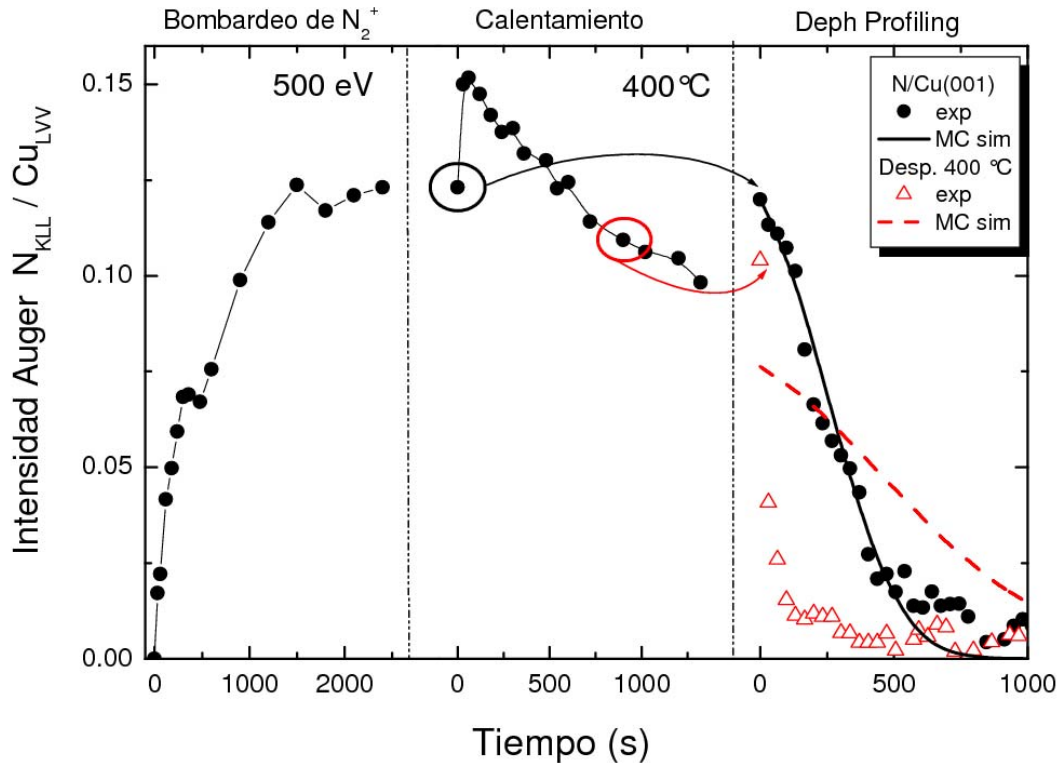


Figura 4.5: Bombardeo con N_2^+ a 500 eV sobre Cu(001) (panel izquierdo), calentamiento a 400 °C (panel central) y decapado iónico para un par de puntos del calentamiento comparados con los resultados de la simulación MC con difusión isotrópica (panel derecho).

Para dilucidar el mecanismo de difusión se estudian los perfiles en profundidad combinando la espectroscopia de electrones Auger con el decapado por bombardeo iónico. En el panel derecho de las Figuras 4.5 y 4.6 se muestra la evolución de las amplitudes pico a pico de la relación entre las transiciones Auger de nitrógeno (N_{KLL}) y cobre (Cu_{LVV}) en función del tiempo de decapado iónico. El experimento comienza con el bombardeo de N_2^+ a 0.5 y 5 keV hasta la saturación (Figuras 4.5 y 4.6, panel izquierdo). El decapado iónico se realiza antes y después de recocer el sustrato a 400 °C (panel central) para las dos energías analizadas (0.5 y 5 keV), para estudiar la distribución de nitrógeno

real en la muestra, tanto inicial como después de inducida la difusión térmica. Aunque sin un sentido físico relevante, el comportamiento no monótono de la relación Auger N_{KLL}/Cu_{LW} durante el calentamiento permite iniciar el decapado iónico con la misma cantidad de nitrógeno, según AES, en la superficie para ambos casos estudiados. De acuerdo a los resultados de la simulación KMC, una difusión isotrópica predecirá una distribución de nitrógeno ensanchada en profundidad. Sin embargo, ese no es el resultado experimental observado. En las Figuras 4.5 y 4.6 se puede observar claramente que la distribución de N luego del recocido está más concentrada en la superficie que inmediatamente después del implante. Este resultado sugiere una difusión preferencial hacia la superficie.

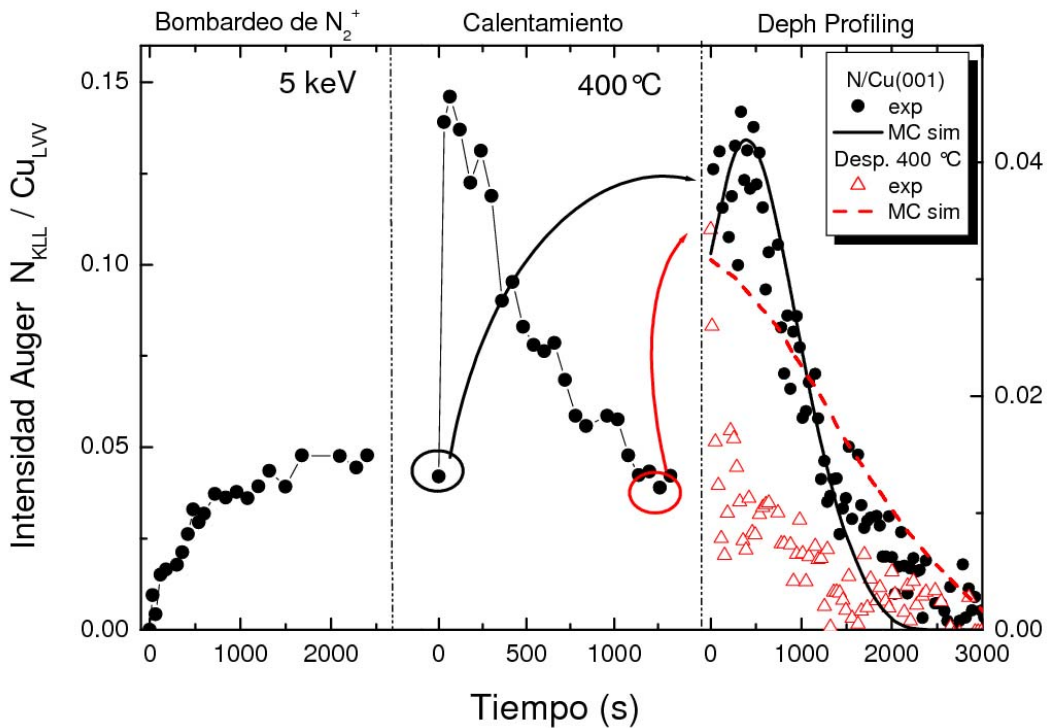


Figura 4.6: Idem Figura 4.5 para N_2^+ bombardeado a 5 keV. Notar que la escala y cambia entre el panel izquierdo, central y el derecho.

Existe evidencia adicional que apoya una difusión preferencial a la superficie. En efecto, en el panel derecho de las Figuras 4.5 y 4.6, se muestra la evolución predicha por la simulación MC considerando difusión isotrópica. En el desarrollo de la simulación es necesario determinar la escala de tiempo, como en el caso ya visto de la dependencia con temperatura. Ésta se ajusta usando la muestra implantada, no recocida, para cada energía. Se tiene así un buen ajuste para los perfiles de nitrógeno de las muestras sin recocer. Cuando se comparan los resultados de las simulaciones para las muestras recocidas, se observa un gran desacuerdo. Mientras la simulación considerando difusión isotrópica da, como se espera, un perfil más ancho (los átomos de nitrógeno distribuidos más profundamente en la muestra), el perfil experimental muestra una concentración preferencial en la superficie. El análisis de estos resultados sugiere también que la difusión de nitrógeno es preferencial hacia la superficie. El descenso final de la concentración total de nitrógeno implicaría, de esta forma, que la difusión de nitrógeno con concentración en la superficie es seguida de la descomposición del compuesto de N-Cu formado.

Para evaluar la magnitud de la anisotropía en la difusión, necesaria para explicar los resultados experimentales, se realiza una simulación KMC similar a la anterior, considerando una pequeña diferencia entre la probabilidad de que los átomos de N difundan hacia la superficie o hacia el volumen del sólido. En la Figura 4.7 (a y b) se presentan los resultados alcanzados mediante esta segunda simulación KMC. Se compara la distribución inicial obtenida con el SRIM con la distribución en profundidad isotrópica y con las distribuciones con probabilidades preferenciales hacia la superficie.

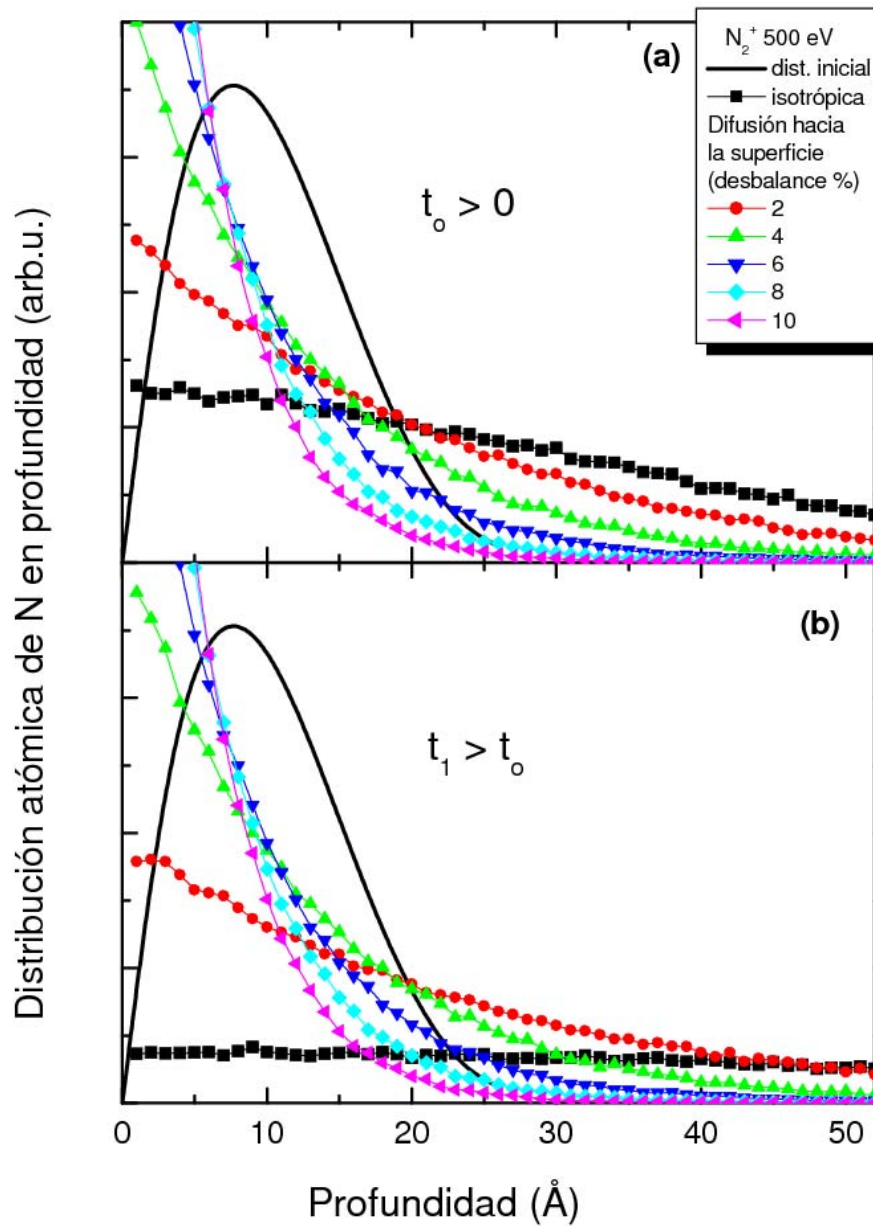


Figura 4.7: Distribución en profundidad obtenida a partir de KMC comenzando con la distribución inicial del SRIM para dos tiempos diferentes ($t_0 > 0$ (a) y $t_1 > t_0$ (b)). Se consideran probabilidades para la difusión isotrópica (0.5/0.5) y probabilidades de difusión preferencial hacia la superficie desde 0.51/0.49 a 0.55/0.45.

Como se puede observar en ambos paneles ((a) y (b)), considerando una probabilidad isotrópica (0.5), los átomos de N difunden finalmente hacia el volumen del cristal de Cu(001) como se muestra previamente en la Figura 4.4. Considerando probabilidades de difusión preferencial hacia la superficie desde 0.51/0.49 a 0.55/0.45 (desbalance de 2 a 10 %) se concluye que sólo es necesaria una diferencia en la probabilidad de difusión ($P_{out} - P_{in}$) tan pequeña como el 6% ($P_{out} = 0.53$) para tener nitrógeno acumulado en la superficie de cobre (Figura 4.7 (a)). Puesto que en esta simulación no se incluye ningún mecanismo que considere el desprendimiento de los átomos de N a través de la superficie, por ejemplo una evaporación o una descomposición, la concentración de nitrógeno en la superficie alcanza rápidamente un estado estable. Asimismo, un perfil MC realizado a $t = t_1$ mayor a t_0 (Figura 4.7 (b)) para una probabilidad de difusión hacia la superficie de 0.53, e incluso de 0.52, proporciona un resultado siguiendo la tendencia experimental.

*C*onclusiones

En el estudio de la difusión de nitrógeno activada térmicamente en Cu(001), el análisis por espectroscopia de electrones Auger (AES) permite concluir que la formación del compuesto de N-Cu está gobernada por la energía de implantación y la temperatura de recocido del sustrato. La difusión de nitrógeno en Cu(001) es fuertemente dependiente de la temperatura a partir de los 200 °C. Para temperaturas mayores a 400 °C, tras un incremento inicial, el nitrógeno disminuye y luego desaparece de la superficie. La combinación de los perfiles de profundidad AES y simulaciones utilizando programas de Monte Carlo cinético, permiten determinar que el nitrógeno difunde en forma preferencial hacia la superficie de Cu(001). El nitruro de cobre (Cu_xN) formado se descompone por efecto de la temperatura desorbiendo el nitrógeno sin contaminar el monocristal en volumen.

*R*referencias

- [1] R. Behrisch, "Sputtering by Particle Bombardment I, Physical Sputtering of Single-Element Solids", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1981).
- [2] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber, "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Phys. Electronics Industries, Inc., Minnesota USA (1976).
- [3] D. Briggs and M. P. Seach, "Practical Surface Analysis, by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", Editorial John Wiley & Sons, New York (1987).
- [4] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM-2003. 26
- [5] <http://www.srim.org/>
- [6] J. F. Ziegler, "The Stopping and Range of Ions in Matter", 2-6, Pergamon Press (1977-1985).
- [7] C. J. Powell, A. Jablonski, NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database, NIST Standard Reference Database 71 (2000).
- [8] F. M. Leibsle, C. F. J. Flipse, A. W. Robinson, Phys. Rev. B 47 (1993) 15865.
- [9] F.M. Leibsle, Surf. Sci. 514 (2002) 33.

Capítulo 5

Caracterización del estado químico

Capítulo 5

Caracterización del estado químico

Introducción

Se utiliza la técnica XPS para determinar la composición de la muestra, y caracterizar las variaciones en el estado químico de los elementos presentes ante los diferentes tratamientos. Las variaciones en el estado de oxidación del material, en el entorno molecular, y en la posición de los átomos en la red cristalina producen cambios en la energía de enlace o ligadura de los niveles, que se traducen en un desplazamiento de las energías de los máximos del espectro XPS. Como herramienta auxiliar, para obtener apoyo teórico al modelo propuesto a los resultados experimentales, se realizan cálculos del sistema Cu_3N con diferentes configuraciones utilizando el método de funcional densidad (DFT, del inglés *Density Functional Theory*). Estos cálculos fueron realizados en nuestro grupo por S. Sferco utilizando el programa Wien2k.

5. Resultados y Discusión

5.1. Estudio del estado químico de N y Cu

La evolución del estado químico del nitrógeno y del cobre, en la superficie de Cu(001) bombardeada con N_2^+ a 500 eV, se sigue a través de las señales XPS de los niveles internos N 1s y Cu 2p. Los experimentos se realizan a temperatura constante (en este experimento 400 °C) siguiendo la evolución en función del tiempo.

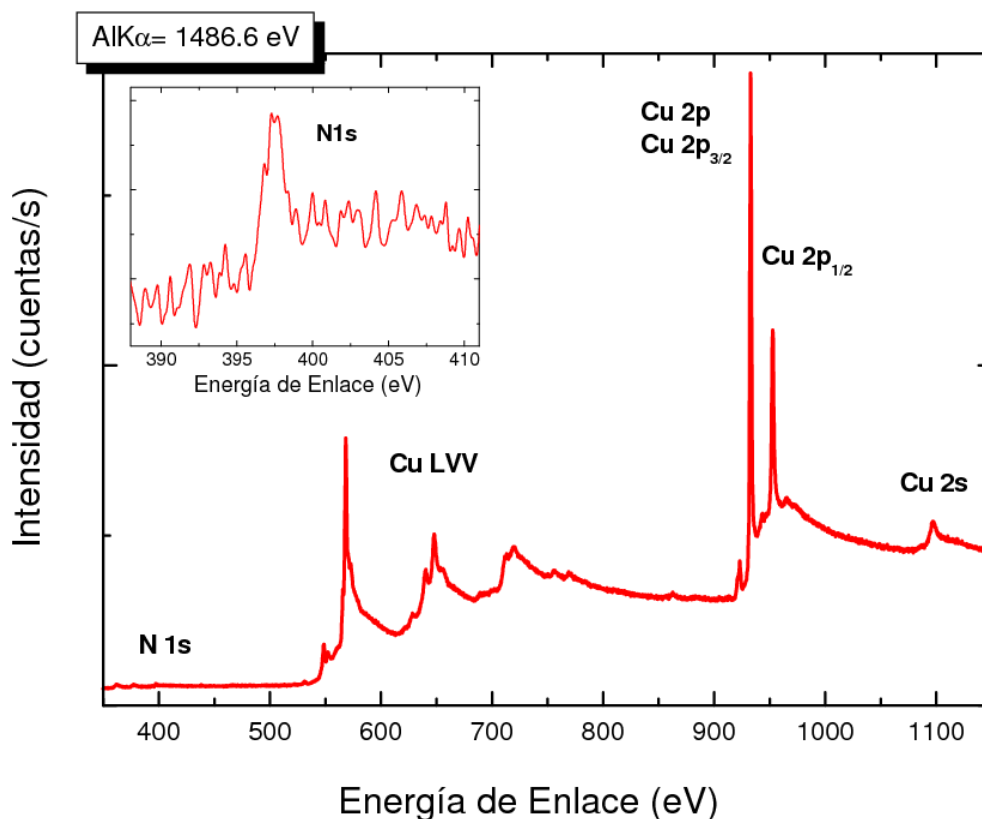


Figura 5.1: Espectro de XPS correspondiente a una muestra de Cu(001) con nitrógeno implantado N_2^+ a 500 eV de energía primaria.

En la Figura 5.1 se presenta un espectro del sistema N/Cu(001), en el rango de energía de enlace de 350-1150 eV, adquirido con la línea de rayos X AlK α de 1486.6 eV. El pico de fotoemisión que aparece a una energía de enlace (BE, *Binding Energy*) de 397.2 eV corresponde al nivel interno del nitrógeno N 1s (*inset* Figura 5.1). Los picos a 568, 647.8 y 719.6 eV corresponden a las transiciones Auger LVV del Cu. Las señales más intensas, que se observan a 932.8 eV y 952.8 eV, son las correspondientes a los niveles internos del cobre Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2}, productos del desdoblamiento spín-orbita. Las diferencias en el número de cuentas entre el pico de N 1s y los de Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2}, representan la baja concentración de nitrógeno en la muestra. En este caso se debe tener en cuenta que el nitrógeno se encuentra mayoritariamente en la superficie (≈ 1 nm), pero los fotoelectrones no sólo provienen de la superficie sino que también hay una contribución del volumen del sólido ($\lambda \approx 1.8$ nm [1]). La cantidad de nitrógeno en la superficie es proporcional al área bajo la curva de XPS del nivel N 1s. Suponiendo una distribución homogénea, la relación entre las áreas proporciona una concentración de nitrógeno en la superficie del orden del 8 %.

En XPS el pico que se utiliza para calibrar la escala de energía de enlace es el nivel interno del C 1s. Debido a que el carbono está por debajo del límite de detección en la muestra de Cu(001), se ajusta la escala de BE utilizando el valor del pico de Cu 2p_{3/2} adquirido de la base de datos del NIST (932.7 eV) [2].

En la Figura 5.2 (a) se muestra la evolución en el tiempo de la posición (BE) y el área del pico del nivel interno N 1s, durante el calentamiento a 400 °C. Se puede apreciar un descenso abrupto de la BE del estado N 1s sin cambios evidentes en la concentración de nitrógeno superficial, seguido de un continuo pero no monótono aumento de la misma. El valor absoluto de la energía de

enlace del estado interno N 1s obtenido muestra acuerdo con el correspondiente a resultados previamente reportados para el nitruro de cobre (397 eV [3] y 398 eV [4]). Como se observa que la energía de enlace del N 1s se modifica en el tiempo de recocido mientras que la cantidad de nitrógeno permanece constante y viceversa, resulta interesante graficar la evolución de la BE del N 1s en función de la cantidad de N en la superficie. Esta evolución se muestra en la Figura 5.2 (b).

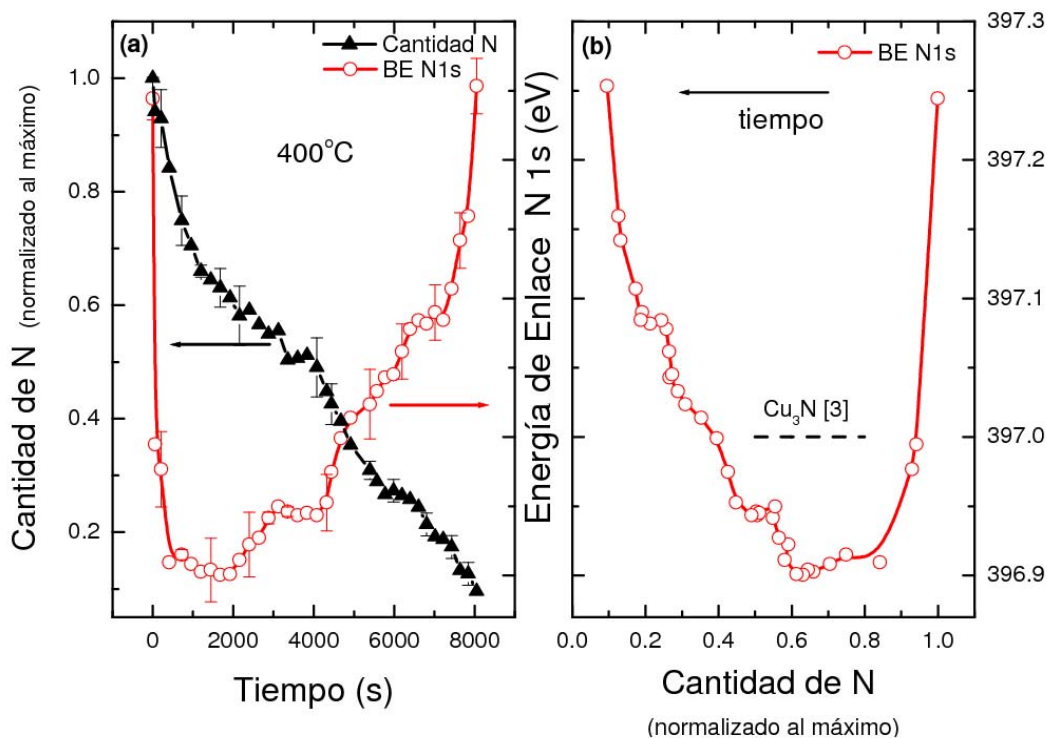


Figura 5.2: (a) Evolución de la BE del N 1s en función del tiempo de recocido y (b) en función de la cantidad de N, para 500 eV de N_2^+ calentado a 400 °C. La evolución de la cantidad de N en la superficie de Cu(001) se incluye también en el panel izquierdo (a).

Como se puede apreciar en la Figura 5.2 (b), el primer descenso de la BE del estado interno N 1s desde 397.24 eV a 396.9 eV, el cual se realiza sin variación de la cantidad de nitrógeno, sugiere una variación inducida sólo por un reacomodamiento de los átomos de N en la matriz de Cu(001). Por el contrario, la energía de enlace del nivel interno N 1s permanece constante (396.9 eV) mientras que la cantidad de N en la superficie desciende desde ~ 0.84 a 0.6 (normalizado al máximo). Esto sugiere que el compuesto formado se descompone sin variar la estequiometría. La superficie contiene Cu y Cu_xN con x constante.

Prabhawalkar et. al. [5] estudiaron, a través de la espectroscopia XPS, la formación de compuestos estables (nitruros de cobre) cuando se implanta N_2^+ sobre un sustrato de cobre policristalino a varias temperaturas. En dicho trabajo, los autores realizan una interpretación de los resultados basada en la presencia simultánea de compuestos con distinta estequiometría, cuyas velocidades de descomposición presentan diferente dependencia con la temperatura. El particular comportamiento de la energía de enlace del estado N 1s con el recocido del sistema, presentado en la Figura 5.2, está en contra de esta simple interpretación.

La evolución de la BE del estado N 1s con el tiempo de recocido y con la cantidad de nitrógeno, la cual se manifiesta como escalones en la Figura 5.2 (b), puede entenderse como proveniente de dos mecanismos diferentes. En una primera etapa los átomos de nitrógeno implantados están distribuidos en forma aleatoria en el monocristal de Cu(001). La movilidad de los átomos de N aumenta con la temperatura del sustrato favoreciendo el reordenamiento atómico y la formación de un compuesto Cu_xN estequiométrico. El primer descenso pronunciado de la energía de enlace del nivel interno N 1s, producido

sin cambio en la cantidad de nitrógeno en la superficie (Figura 5.2 (b)), se puede asociar con la relajación de los átomos de N desde la posición implantada (de no equilibrio) a la posición de equilibrio. Luego, el posterior descenso de la cantidad de nitrógeno en la superficie en conjunto con el aumento de la BE del N 1s sugiere que el compuesto formado Cu_xN se disocia, con la pérdida de N o Cu_xN . En ciertos períodos de la evolución presentada, la energía de enlace del estado interno N 1s se mantiene constante (por ejemplo en 396.9 eV) sugiriendo que el nitrógeno en la superficie se encuentra como nitruro de cobre Cu_xN , aún durante la desorción de N_2 . Como se presentó en el Capítulo 1, los átomos de N crean sobre la superficie de cobre estructuras o islas de forma cuadrada de $\text{Cu}(100)\text{-c}(2\times 2)\text{N}$ separadas por regiones de cobre puro, cuando el sistema N/Cu(001) se calienta a 400 °C. La descomposición del compuesto de Cu_xN sin variación de la estequiometría implica que el espacio entre las islas de nitruro de cobre Cu_xN (superficie de cobre limpia) aumenta.

Al estudiar el sustrato de cobre resulta difícil diferenciar entre una disociación del nitruro de cobre ($\text{Cu}_x\text{N} + \text{Cu-bulk} \rightarrow \text{desorción de } \text{N}_2 + \text{Cu} + \text{Cu-bulk}$ sin pérdida de Cu) y una desorción ($\text{Cu}_x\text{N} + \text{Cu-bulk} \rightarrow \text{desorción de } \text{NCu} + \text{Cu-bulk}$ con pérdida de N y Cu). Esto podría ser determinado por desorción térmica programada (TPD, del inglés *Temperature Programmed Desorption*). Sin embargo, un cambio en el entorno químico sin pérdida de nitrógeno es una evidencia de que la desorción del Cu_xN no ocurre, puesto que ello implicaría la pérdida de N. La variación de la BE del nivel N 1s es compatible con un cambio en el entorno químico producido por cambios en la estequiometría del compuesto Cu_xN formado. Transcurrido un tiempo de calentamiento prolongado (~ 6200 s, Figura 5.2 (a)), la cantidad de nitrógeno en la superficie permanece aproximadamente constante (~ 0.2, Figura 5.2 (b)),

mientras que el reordenamiento atómico genera un nuevo compuesto Cu_yN con una BE del nivel N 1s mayor (397.08 eV). Esto puede ser explicado considerando que los átomos de N se encuentran en una configuración como aceptores de electrones más débil [4], es decir, en un compuesto en el cual $y < x$.

La secuencia del comportamiento de la BE del estado interno N 1s, la cual se manifiesta como escalones en la Figura 5.2 (b), se repite a lo largo del proceso de desorción de nitrógeno. Finalmente, cuando la concentración de nitrógeno tiende a cero, la energía de enlace del nivel interno N 1s tiende a su valor inicial (397.25 eV), sugiriendo la presencia de átomos de N aislados con una reactividad química menor.

En los espectros de XPS del sistema N/Cu(001), para diferentes tiempos de recocido a 400 °C, se encuentra que la energía de enlace del nivel interno Cu $2p_{3/2}$ presenta un pequeño corrimiento hacia valores mayores de BE durante el proceso de calentamiento, como era esperable. El desplazamiento positivo de la BE del estado interno de cobre (Cu $2p_{3/2}$) y negativo de la BE del nivel interno de nitrógeno (N 1s) muestra la dirección de la transferencia de electrones; desde los átomos de cobre a los de nitrógeno.

Al comparar los resultados experimentales obtenidos mediante AES y los alcanzados a través de XPS, se debe tener en cuenta que los electrones Auger del N_{KLL} (380 eV) y los fotoelectrones N 1s generados por la radiación $\text{AlK}\alpha$ (1090 eV) poseen valores muy diferentes de las profundidades de escape (0.8 nm para AES y 1.8 nm para XPS [1]). Este factor es el responsable, por ejemplo, de la ausencia de un máximo en la curva de la evolución de la cantidad de nitrógeno con el tiempo de calentamiento (Figura 5.2 (a)), observado en los experimentos de AES (Figura 4.3, Capítulo 4).

5.2. Cálculo de la energía de enlace

Para obtener apoyo teórico al modelo de la evolución experimental de la BE del nitrógeno en el *film* de Cu_xN con la temperatura, se realizan cálculos utilizando el programa Wien2K [6] basado en la teoría de la funcional densidad (DFT). Esta teoría modela la energía de un sistema como una función sólo de la densidad electrónica. Thomas [7] y Fermi [8] propusieron la idea original de centrar la atención en la densidad electrónica como respuesta al problema de sistemas cuánticos de muchos cuerpos. Hohenberg y Khon [9] demostraron que la energía de un gas fuertemente interactuante es función únicamente de la densidad electrónica y el mínimo de la energía corresponde al estado fundamental. Así, en este contexto, la densidad electrónica es suficiente para definir completamente el potencial al que están sujetos los electrones del sistema y, por tanto la energía total del sistema. En esta formulación, la densidad electrónica correspondiente al estado fundamental del sistema puede encontrarse minimizando la energía total. Sobre esta base, Kohn y Sham [10] demostraron que a partir de la teoría del funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de donde se obtiene la densidad. La funcional de intercambio y correlación se calcula con aproximaciones a la densidad electrónica, siendo las más empleadas la aproximación de densidad local (LDA, del inglés *Local Density Approximations*) y la aproximación de gradiente generalizado (GGA, del inglés *Generalized Gradient Approximation*) [11]. Los cálculos de DFT utilizados en este trabajo se realizan en la aproximación GGA. Así, interpolando el valor de la energía de intercambio y la de correlación en cada punto del espacio se obtiene la energía total.

El método de *slabs* consiste en tomar una celda primitiva bidimensional de un cristal (*slab*), y aplicarle la simetría traslacional a lo largo de las direcciones x e y (paralelas a la superficie). El *slab* coincide (en parte) con el cristal real cuando se considera las condiciones periódicas de contorno paralelas a la superficie. Da un cristal ficticio, cuando la celda primitiva se traslada en ambos sentidos de la dirección perpendicular a la superficie. En la Figura 5.3 se esquematiza el *slab* de Cu(001) puro utilizado como base para realizar las simulaciones. Este *slab* contiene 44 átomos que se disponen en 11 capas atómicas de Cu, con 4 átomos de Cu cada una. El *slab* se diseña de forma tal de tener simetría de inversión. Esto significa que hay 2 superficies de Cu(001) equivalentes, en cada lado del *slab*.

El primer cálculo de DFT realizado considera un único sistema que incluye a los átomos de nitrógeno en dos sitios diferentes de la superficie de Cu(001). Considerando el *slab* de Cu(001) puro (Figura 5.3), se realiza una simulación con un átomo de N en un sitio vacío (*hollow*) en la capa atómica inmediatamente debajo de la superficie (S-1) y con otro átomo de N, también en un sitio vacío, en la segunda capa atómica debajo de la superficie (S-2). El cálculo se realiza con los dos átomos de N simultáneamente en estos dos sitios. Los átomos de N se encuentran en el mismo plano que los átomos de Cu. En esta simulación no hay átomos de N en la superficie. En este sistema cada *slab* contiene 48 átomos, 44 átomos de Cu y 4 átomos de N, arreglados en 11 capas totales. El *slab* posee dos superficies idénticas que simulan, cada una de ellas, la superficie del monocristal de Cu(001) (como en la Figura 5.3). Las capas superficiales y el resto de las capas atómicas poseen 4 átomos de Cu, y las capas S-1 y S-2 tienen 5 átomos cada una (4 átomos de Cu y 1 de N). De este cálculo se obtiene que la BE del estado interno N 1s para el átomo de N ubicado en S-1 es

378.46 eV y para el átomo de N en S-2 es 378.44 eV. Estos resultados se muestran en panel izquierdo de la Figura 5.5.

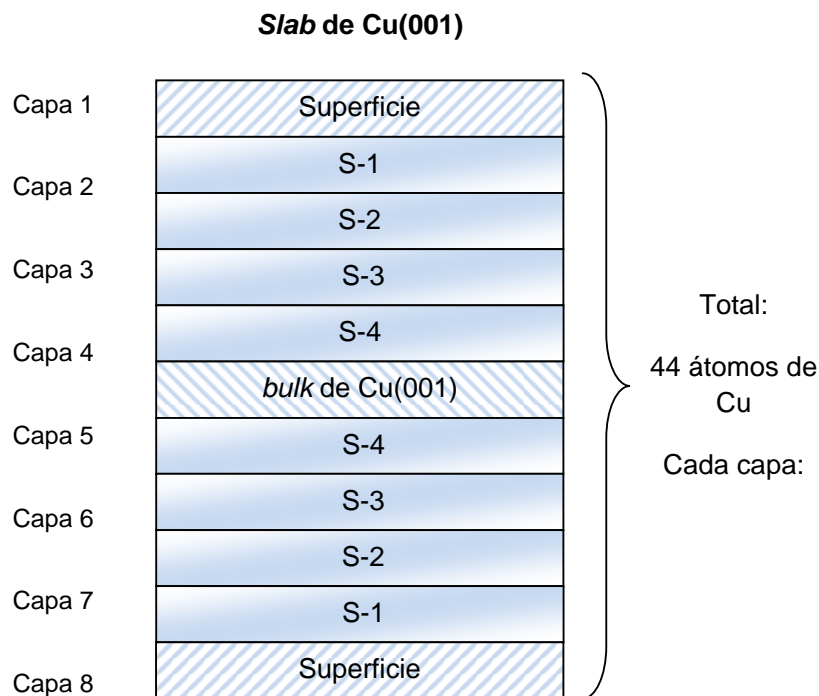


Figura 5.3: Representación esquemática del slab utilizado para simular la superficie de Cu(001) puro. Cada capa atómica contiene 4 átomos de Cu.

Para simular la superficie del sistema N/Cu(001) se realiza un segundo cálculo en el cual los átomos de N se ubican sobre la superficie del cristal de Cu(001) en simetría $c(2 \times 2)$. En la Figura 5.4 se esquematiza el *slab* empleado para realizar este cálculo. Cada *slab* contiene 48 átomos, 44 átomos de Cu y 4 átomos de N, arreglados en 11 capas. Las dos capas superficiales tienen 6 átomos (4 de Cu y 2 de N), mientras que las otras 9 capas tienen 4 átomos de Cu cada una. Se tienen dos superficies totalmente equivalentes con N adsorbido. La celda primitiva posee 4 átomos de Cu por cada capa atómica. La evolución del

valor calculado de la BE del nivel interno N 1s se realiza para dos casos: 1) Se dejan relajar los átomos de N (únicamente), ubicados en un sitio vacío de la superficie ($\Delta = 0 \text{ \AA}$), en la dirección perpendicular. Δ corresponde a la distancia N – Cu (superficie) perpendicular a la superficie; 2) A partir de esta posición, se dejan relajar los átomos de N y también los átomos de Cu de la capa superficial. En este caso, los átomos de Cu de las capas más profundas están en sus posiciones de volumen. De esta simulación se obtiene la evolución de la energía de enlace del estado N 1s de nitrógeno en el sistema N/Cu(001) presentada en el panel central de la Figura 5.5.

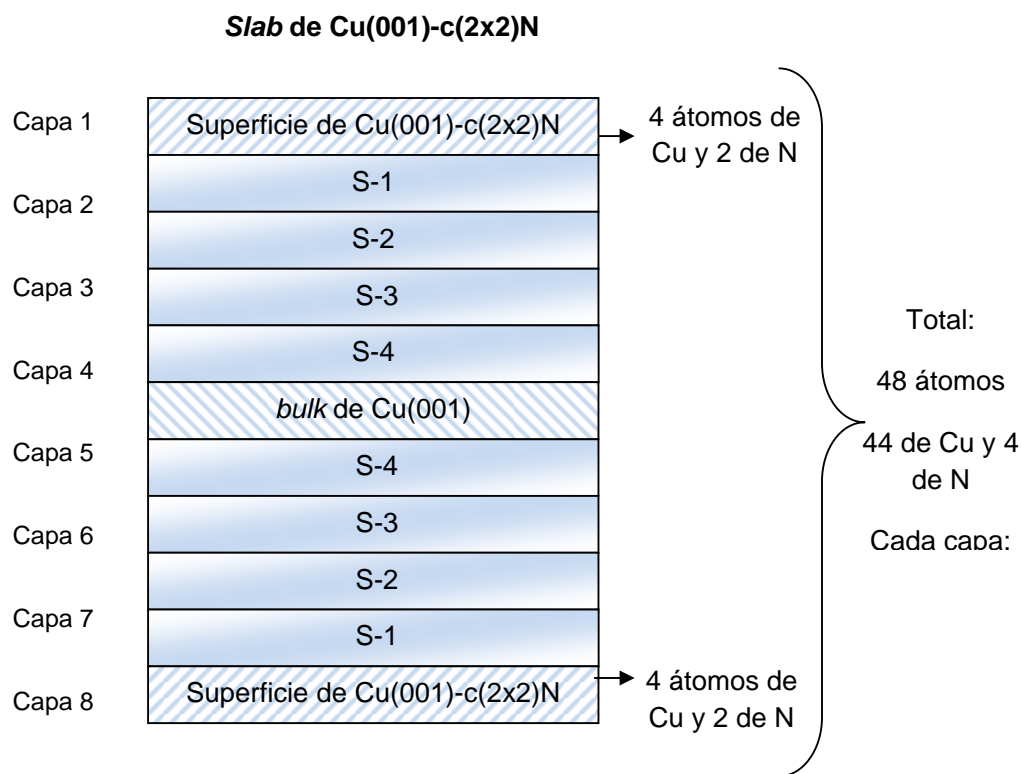


Figura 5.4: Representación esquemática del slab utilizado para simular la superficie del sistema N/Cu(001) con N en simetría c(2x2).

El tercer cálculo se realiza con un sistema en el cual los átomos de N y los de Cu se ubican en las posiciones de volumen del compuesto estequiométrico Cu_3N . El valor calculado de la energía de enlace del nivel interno N 1s de nitrógeno dentro del cristal es 377.69 eV, y se muestra en el panel derecho de la Figura 5.5.

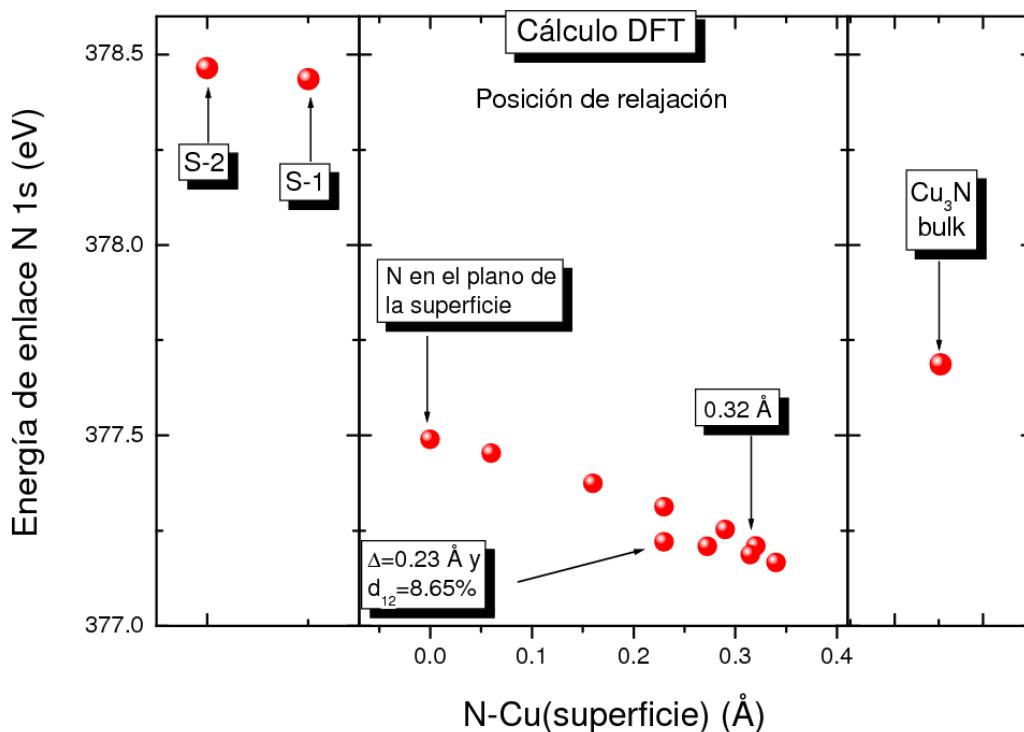


Figura 5.5: Resultados de la BE del estado interno N 1s obtenidos mediante el cálculo DFT para diferentes configuraciones del N en Cu(001).

La energía de enlace (BE) del nivel interno N 1s se calcula como la diferencia entre la energía de Fermi y la energía del estado N 1s ($E_F - E_{1s}(\text{N})$). En esta aproximación se supone que el electrón está en el orbital N 1s dentro del sólido, despreciando de esta forma los efectos de apantallamiento. Esta aproximación es la responsable de las diferencias entre el cálculo y los valores

experimentales. Para tener en cuenta este efecto y poder comparar los valores de las BE del N 1s obtenidos mediante el cálculo de DFT con los correspondientes a las mediciones de XPS, se ajusta la escala de BE utilizando el valor calculado del compuesto estequiométrico Cu_3N (377.69 eV) y el valor experimental obtenido por Liu et. al. (397 eV) [3].

En la Figura 5.6 se comparan las evoluciones de la energía de enlace del estado interno N 1s experimentales (panel derecho (b)) y la obtenida a través del cálculo de funcional densidad (DFT) (panel izquierdo (a)).

De acuerdo a los resultados teóricos, cuando se recoce el sistema N/Cu(001) (con N en posición S-1 y S-2 con $\text{BE} \approx 397.7$ eV) y se elimina nitrógeno del interior del cristal de Cu(001) los átomos de N en la superficie se acomodan en una estructura c(2x2) y la BE del estado N 1s disminuye ($\text{BE} = 396.8$ eV). En la Figura 5.6 (a) se puede observar que, si se compara tener N dentro del cristal de Cu_3N ($\text{BE} = 397$ eV) con sólo tenerlo en la superficie en simetría c(2x2), la BE del N 1s disminuye ($\text{BE} = 396.8$ eV).

La evolución de la posición de los átomos de N se realiza para obtener la estructura de equilibrio, minimizando la energía total del sistema. Este proceso no está ligado a la minimización de la energía de enlace. Esto se puede apreciar en la evolución en la cual se dejan relajar los átomos de N y Cu (primera capa), donde se observa que la BE del estado N 1s aumenta mientras la energía total disminuye (Figura 5.6 (a)). La primera evolución teórica, la cual corresponde a la relajación de los átomos de N únicamente, tiene como resultado la relajación de los átomos de N hacia fuera de la superficie. La energía total calculada alcanza su mínimo en $\Delta = 0.32$ Å. A continuación, se relajan los átomos de N y los de Cu de la primera capa, manteniendo las otras capas congeladas. En este caso, como es de esperar, la energía total desciende más alcanzando el mínimo

en $\Delta = 0.23 \text{ \AA}$, lo cual se produce por una relajación de los átomos de Cu de la superficie. La distancia entre la capa superficial y la capa inmediatamente debajo de ella (la cual se mantiene congelada) tiene una expansión de 8.65% respecto a la distancia en el volumen del cristal.

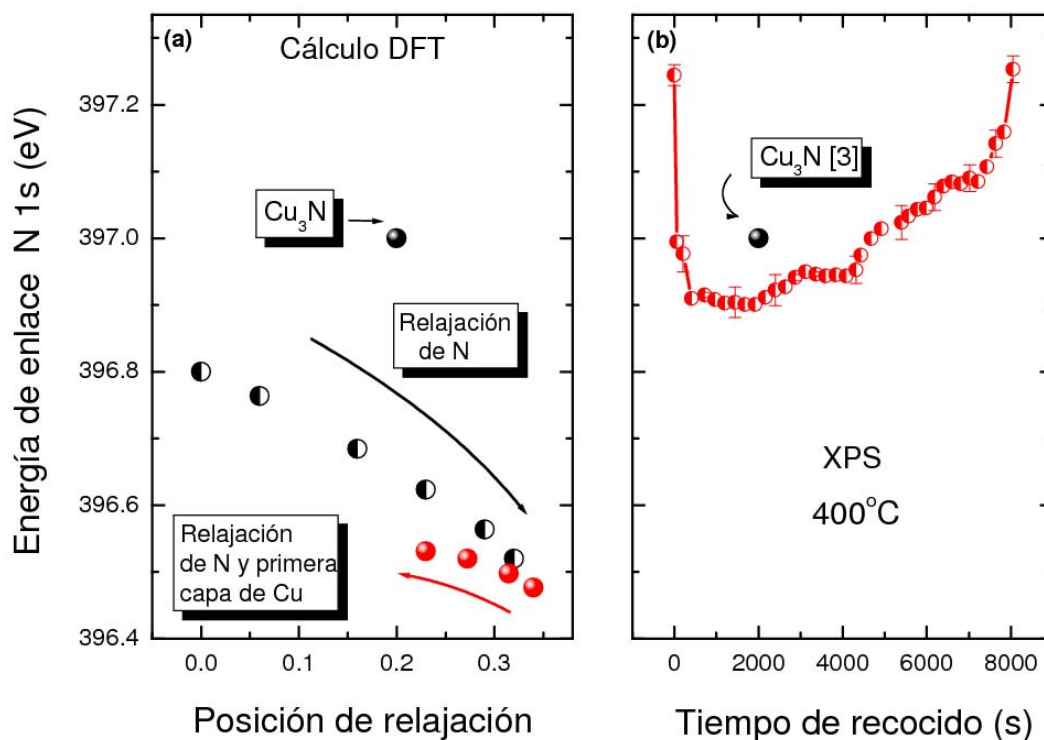


Figura 5.6: (a) Evolución de la BE del N 1s obtenida mediante el cálculo DFT, en función de la posición de relajación y (b) obtenida a través de mediciones de XPS, en función del tiempo de calentamiento a 400 °C para 500 eV de N_2^+ .

Por otra parte, la evolución de la energía de enlace del N 1s experimental (Figura 5.6 (b)) corresponde a nitrógeno implantado en la muestra de Cu(001) durante el recocido a 400 °C. Aquí, el punto interesante es el primer descenso de la energía de enlace del nivel interno N 1s, sin pérdida de nitrógeno. Como ya se sugirió en la sección anterior, este comportamiento está relacionado con

los cambios en el entorno electrónico asociados con la relajación de los átomos de nitrógeno. Esta suposición se corrobora con el cálculo de la funcional densidad, en el cual se observa que un descenso de la BE del nivel interno N 1s puede estar asociado con un aumento de la energía total del sistema. En los experimentos, la primera bajada de la energía de enlace está asociada con la relajación de los átomos de N desde la posición implantada a la posición de equilibrio (formación de nitruro de cobre Cu_3N).

Conclusiones

A través de mediciones de fotoemisión de electrones excitados por rayos X (XPS) y cálculos de funcional densidad (DFT) se encuentra que el estado químico del nitrógeno cambia significativamente bajo tratamiento térmico del sustrato. La variación de la BE del estado interno N 1s, la cual se realiza sin modificación de la cantidad de nitrógeno, es compatible con el intercambio electrónico N-Cu asociado con el reordenamiento de los átomos de N en la matriz de Cu(001). La variación de la BE del nivel N 1s con la disminución de la concentración de nitrógeno es compatible con un cambio en el entorno químico producido por la alteración de la estequiometría del compuesto Cu_xN formado. Por el contrario, cuando la BE del nivel interno N 1s permanece constante mientras que la cantidad de N en la superficie desciende sugiere que el compuesto se descompone sin variar la estequiometría. Así, la energía de ligadura del estado interno N 1s depende no sólo de la cantidad de nitrógeno en el compuesto sino también de su distribución en la matriz del cristal de Cu(001).

*R*referencias

- [1] C. J. Powell, A. Jablonski, NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database, NIST Standard Reference Database 71 (2000).
- [2] http://srdata.nist.gov/xps/elm_Spectra_query. Bird R.J., Swift P. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 21 (1980) 227.
- [3] Z.Q. Liu, W.J. Wang, T.M. Wang, S. Chao, S.K. Zheng, Thin Solid Films, 325 (1998) 55.
- [4] G. Soto, W. de la Cruz, M.H. Farías, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 135 (2004) 27.
- [5] P.D. Prabhawalkar, D.C. Kothari, M.R. Nair, P.M. Raole, Nucl. Instr. Meth. B 7/8 (1985) 147.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented PlaneWave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Technische Universitat Wien, Austria (2001).
- [7] L. H. Thomas Proc. Cambridge Philos. Soc., 23 1927) 542.
- [8] E. Fermi Z. Phys., 48 (1928) 73.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136(3B) (1964) 864.
- [10] W.L. Kohn, J. Sham, Phys. Rev. 140(4A) (1965) 1163.
- [11] J.P. Perdew (1996). Phys. Rev. Letters, 77 (1996) 3865.

Capítulo 6

Caracterización Cristalográfica

Capítulo 6

Caracterización Cristalográfica

Introducción

La técnica de espectroscopia de iones dispersados (ISS) permite determinar la composición elemental y la estructura cristalina de la superficie, y provee información sobre la posición de los átomos de las primeras capas atómicas de la superficie estudiada. A partir del análisis de las intensidades de los proyectiles dispersados en los átomos de la superficie, se estudian los cambios que se producen en la estructura atómica de la superficie de Cu(001) cuando se implanta nitrógeno y se recoce el sistema. Con este objetivo, se realizan dos tipos de mediciones: se mide la intensidad de He^+ dispersado en los átomos de la superficie, 1) en función del ángulo azimutal ϕ para varios ángulos de incidencia θ fijos y 2) en función de θ para varios ángulos azimutales ϕ fijos. La comparación entre estas intensidades con cálculos de las regiones de sombra y bloqueo permiten estimar la altura de los átomos de N sobre el plano de la superficie de Cu(001) y su posición en la red. Los resultados

experimentales son comparados con cálculos de la posición de los átomos *vs.* energía total en el sistema N/Cu(001), basados en el método de la funcional densidad (DFT).

6. Resultados y Discusión

6.1. Dependencia con el ángulo azimutal

Para obtener información directa de la estructura atómica de la superficie, el experimento típico consiste en medir el número de proyectiles (He^+) dispersados por los átomos de la superficie en un ángulo δ , en función de la dirección de incidencia del haz (θ, ϕ). Así, los barridos azimutales proveen información sobre la simetría de la superficie, posibilitando identificar las direcciones principales de la muestra. Este experimento consiste en fijar el ángulo de incidencia θ y variar el ángulo azimutal ϕ . El ángulo de incidencia es medido relativo al plano de la superficie y el ángulo azimutal respecto a la dirección [110], como se define en la Figura 2.11 (Capítulo 2). Los barridos se realizan sobre la superficie limpia del cristal de Cu(001) y luego sobre el sustrato de cobre implantado con nitrógeno, antes y después de recocer el sistema. El experimento se realiza a un ángulo de incidencia pequeño (por debajo del ángulo crítico θ_c), de forma tal de observar los mínimos de dispersión que aparecen cuando el átomo vecino está dentro del cono de sombra del proyectil.

La distribución en energía de los proyectiles He^+ (2 keV) dispersados en los átomos del blanco en un ángulo fijo δ (125°), presenta una serie de picos a energías características, relacionados con la masa de los átomos del blanco. En

la Figura 6.1 se presenta un espectro típico de ISS de la superficie de Cu(001) luego de ser bombardeada con N_2^+ de 500 eV, donde se muestran los picos correspondiente a los proyectiles He^+ dispersados por los átomos de Cu y N (He^+ -Cu y He^+ -N). Utilizando la ecuación 2.4.1, la cual da la energía final del proyectil E_p en función de la masa del blanco, es posible determinar la composición elemental de la superficie. Los picos que aparecen en el espectro de ISS a 791 eV y 1640 eV corresponden a la dispersión de He^+ desde N y Cu, respectivamente. También, es posible detectar los elementos contaminantes como carbono (669 eV) y oxígeno (893 eV).

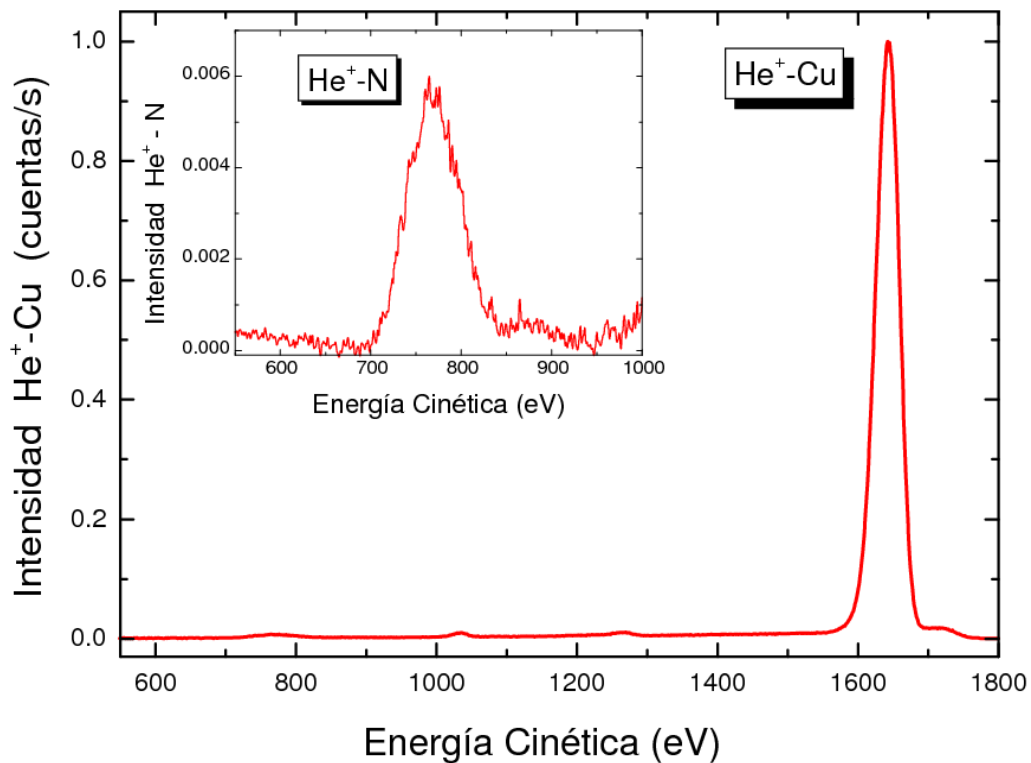


Figura 6.1: Espectro completo de ISS medido sobre una superficie de Cu(001) bombardeada con N_2^+ a 500 eV. Proyectiles He^+ (2 keV) dispersados por los átomos N de la primera capa, He^+ -N (inset), y por los átomos de Cu, He^+ -Cu.

6.1.a. Cristal de Cu(001) puro

En la Figura 6.2 se muestra un barrido azimutal correspondiente a la superficie de Cu(001) puro. En éste se representa la intensidad de la señal de iones He^+ dispersados por los átomos de Cu (He^+ -Cu) a un ángulo de incidencia fijo ($\theta = 5^\circ$). Este experimento permite identificar las direcciones principales del monocristal de Cu(001). La intensidad de la dispersión de He^+ -Cu en función de ϕ muestra fuertes variaciones debido a los procesos de sombra de las trayectorias de He^+ sobre los átomos de Cu. Al trabajar con un ángulo de incidencia pequeño (por debajo del ángulo crítico θ_c), los átomos de Cu se encuentran dentro del cono de sombra generado por la dispersión del ión He^+ en un átomo vecino. En consecuencia, la señal de He^+ -Cu presenta un mínimo. Así, los mínimos de dispersión aparecen cuando el átomo vecino está dentro del cono de sombra del proyectil, mientras que los máximos aparecen cuando este átomo se ubica en el borde del cono de sombra (“enfoque”). Para el cristal de Cu(001) puro se tiene que las distancias interatómicas son: $d_{[110]} = 0.255$ nm, $d_{[100]} = 0.36$ nm y $d_{[310]} = 0.57$ nm. Así, a lo largo de la dirección [110], la distancia entre átomos de Cu, d , es la más corta en el cristal, el ángulo crítico θ_c es grande y un átomo en esta dirección está completamente inmerso en el cono de sombra generado por un átomo vecino. Por lo tanto, el mínimo pronunciado de intensidad que se observa en $\phi = 0^\circ$ se identifica como la dirección cristalina principal [110]. Se identifican otras dos direcciones principales del sustrato de Cu(001) estudiado. Existe un mínimo en $\phi = 45^\circ$, correspondiente a la dirección [100], en la cual los átomos de Cu se encuentran a una distancia d mayor. El mínimo a $\phi = 27^\circ$ coincide con la dirección cristalina [310], donde d entre los átomos de Cu es aún más grande. Al ser la distancia interatómica $d_{[310]} = 0.57$ nm más grande, el ángulo crítico θ_c es más chico, y un

átomo en esta dirección no está completamente inmerso en el cono de sombra generado por un átomo vecino. Es por ello que el mínimo de intensidad de $\text{He}^+ - \text{Cu}$ en la dirección $[310]$ no es tan pronunciado como para el caso de las demás direcciones azimutales. La intensidad de $\text{He}^+ - \text{Cu}$ es máxima cuando el ángulo azimutal ϕ no coincide con una dirección principal y cuando hay enfoques sobre átomos vecinos. En la Figura 6.3 se esquematiza la vista superior de una superficie limpia de $\text{Cu}(001)$, en la cual se pueden observar las distancias interatómicas (d) mencionadas en las direcciones azimutales principales.

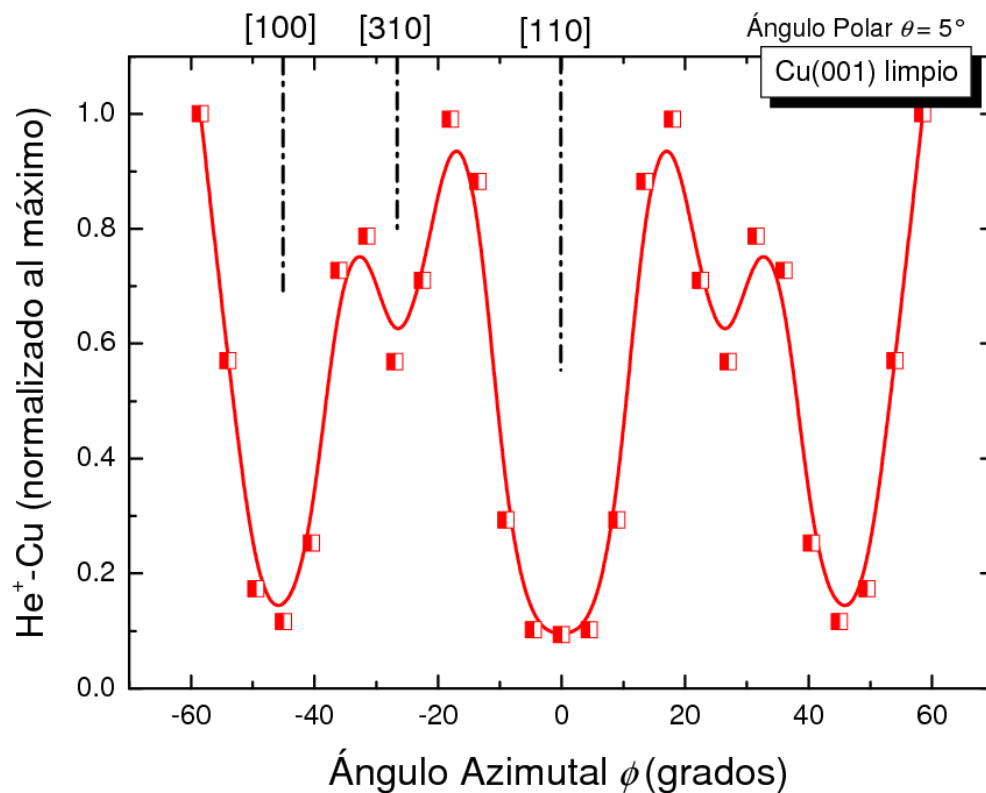


Figura 6.2: Barrido azimutal. Intensidad de $\text{He}^+ - \text{Cu}$ en función del ángulo azimutal ϕ , para un ángulo de incidencia fijo ($\theta = 5^\circ$) sobre la superficie de $\text{Cu}(001)$ limpia.

Los mínimos y los máximos de intensidad de He^+ -Cu en la distribución azimutal obtenida sobre la superficie limpia de Cu(001) (Figura 6.2), muestran que el tratamiento secuencial de bombardeo a baja energía (1.5 keV de Ar^+) y recocidos suaves (500 °C) dan lugar a una muestra que presenta buen orden cristalográfico.

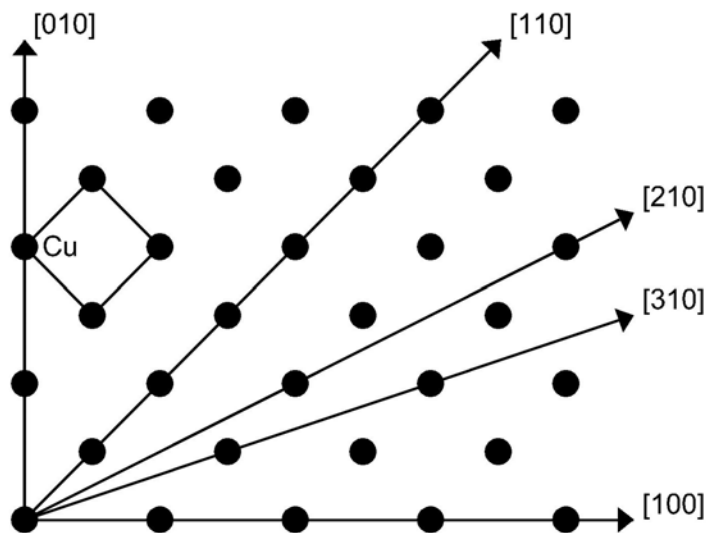


Figura 6.3: Vista superior de la superficie de Cu(001) puro. Las flechas indican las direcciones azimutales principales. El rombo con 4 átomos de Cu representa la celda primitiva.

El análisis de los máximos y mínimos en la intensidad de He^+ -Cu y su relación con la estructura cristalina es relativamente sencillo para el caso de superficies ordenadas puras. Sin embargo, este análisis se complica cuando se tiene una estructura desconocida como es el nitruro Cu_xN . En este caso se puede recurrir a un cálculo completo de las trayectorias para la estructura atómica propuesta, como el basado en el código Marlowe [1], o calcular los conos de sombra con potenciales sencillos. Este último método es el adoptado en este Capítulo. Se analizan los resultados mediante el cálculo de las regiones

de sombra y bloqueo producidas por los átomos de la superficie en el plano ϕ - θ , para una capa de átomos particular [2]. Este cálculo considera la superficie de un monocristal con átomos separados en una distancia d medida a lo largo de una dirección principal. Utilizando la expresión de Oen (ecuación 2.4.17, Capítulo 2), se pueden calcular todas las direcciones de incidencia (caracterizadas por θ y ϕ) en donde el borde del cono de sombra pasa por el parámetro de impacto correcto para que ocurra la dispersión en el ángulo δ . Esta expresión se obtiene del potencial interatómico propuesto por Molière (ecuación 2.4.4). Como se menciona en el Capítulo 2, el potencial se calibra mediante un parámetro C que multiplica a la longitud de apantallamiento a_0 . Midiendo el ángulo crítico de enfoque respecto al eje internuclear, para distancias interatómicas conocidas (d), se determinan pares de X_s e Y_s empleando las ecuaciones 2.4.10 y 2.4.11 (Capítulo 2). Así, para una dada geometría de la superficie, este cálculo permite determinar a que ángulos θ y ϕ se observarían enfoques y fenómenos de sombras. Para cada par de átomos se tiene una región en el espacio $\theta - \phi$ (región de sombra), cuyos bordes corresponden a una condición de enfoque. Si los valores de θ y ϕ caen adentro de la región, el proyectil no puede alcanzar el parámetro de impacto p para dispersarse en la dirección del detector; el átomo se encuentra dentro del cono de sombra. Por otro lado, si los valores θ y ϕ están afuera de la región de sombra, el haz ilumina el átomo de manera uniforme. Los cálculos de las regiones de sombra se realizan utilizando el programa BUBBLE [3].

A modo de ejemplo, en la Figura 6.4 se muestran las regiones de sombra calculadas para la primer capa de átomos de Cu de la superficie de Cu(001) puro, correspondiente a un haz de 2 keV de He^+ . Los bordes de cada región corresponden a direcciones de enfoque del haz incidente sobre cada átomo y pueden ser comparados directamente con los ángulos críticos medidos (θ_c). Se

considera el caso de la dirección azimutal [110] ($\phi = 0$), donde $d = 0.255$ nm para dos átomos consecutivos. En este ángulo ϕ , el borde de la región de sombra está a $\theta_c = 16.5^\circ$, donde se producirá el enfoque. Las regiones concéntricas corresponden a realizar los cálculos con $2d$, $3d$, etc. Esto se debe a que el cálculo se realiza de a pares de átomos. En estos casos, se debe considerar sólo la región más externa, que corresponde al átomo más cercano. Por otra parte, si el barrido se realiza en $\phi = 26.6^\circ$ ([310]) (Figura 6.4) la distancia entre dos átomos de Cu es mayor ($d = 0.57$ nm), en consecuencia, la región de sombra es menor y el enfoque aparece en un ángulo crítico menor $\theta_c = 9^\circ$. En resumen, las regiones de sombra calculadas muestran las condiciones de enfoque en el espacio θ - ϕ , permitiendo identificar los pares de átomos que participan en el proceso. Se utilizan estas regiones para interpretar los procesos de enfoque de las trayectorias de He^+ en la superficie del sistema N/Cu(001).

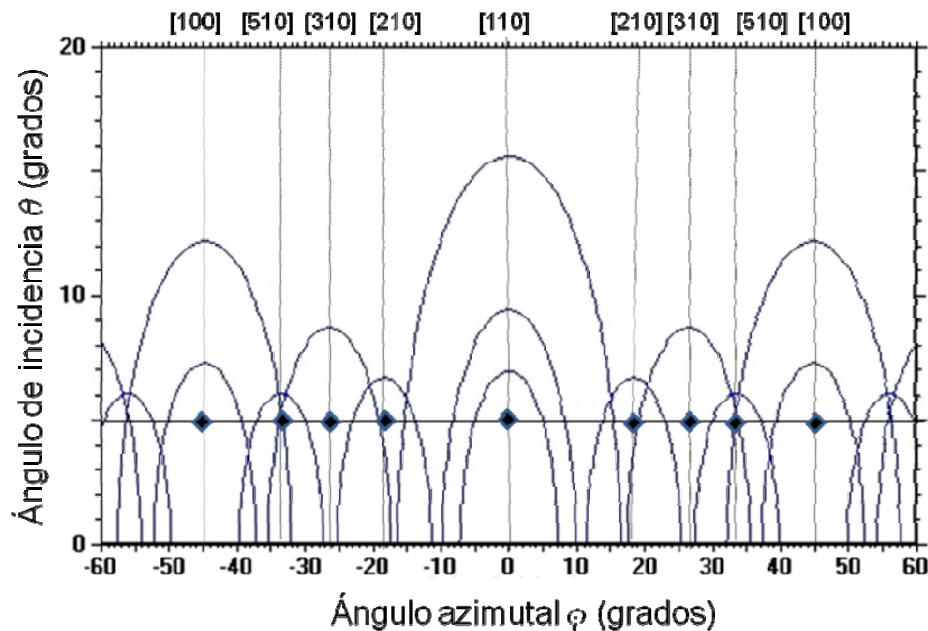


Figura 6.4: Regiones de sombra calculadas usando la geometría de la superficie de Cu(001) puro, para 2 keV de He^+ dispersados en los átomos de Cu de la primera capa.

La Figura 6.4 se utiliza para determinar a que ángulos θ y ϕ se observarían mínimos en el barrido azimutal experimental. El diagrama indica que para un ángulo polar $\theta = 5^\circ$, como el utilizado experimentalmente en este trabajo, se deberían observar 5 mínimos en la distribución azimutal entre 0° y 45° . Ellos corresponden a las direcciones [110], [210], [310], [510] y [100] correspondientes a ángulos azimutales de 0° , 18.5° , 26.6° , 33.7° y 45° respectivamente. Los mínimos en las direcciones cristalinas [210] y [510] no se alcanzan a observar experimentalmente.

6.1.b. Sistema N/Cu(001)

En la Figura 6.5 se muestran los barridos azimutales para He^+ (2 keV) dispersado por los átomos de Cu (He^+ -Cu, (a)) y para He^+ dispersado por los átomos de N (He^+ -N, (b)), medidos sobre la superficie del sistema N/Cu(001). En esta sección, todas las distribuciones azimutales se realizan a un ángulo de incidencia fijo $\theta = 5^\circ$. En todos los casos, la energía de implantación es 500 eV y la dosis de nitrógeno de 1.5×10^{16} iones/cm². En la Figura 6.5 (a) se compara el barrido azimutal sobre la superficie de Cu(001) puro (Figura 6.2) con los correspondientes a la superficie luego de ser bombardeada con N_2^+ a 500 eV de energía y recocida a dos temperaturas (200 °C y 300 °C). En esta Figura se observa que la intensidad de He^+ -Cu (sistema N/Cu(001)), a lo largo de las direcciones azimutales [110], [310] y [100], es mayor a la correspondiente a Cu(001) limpio. Esto muestra que la superficie de cobre pierde, en parte, el orden cristalino superficial como consecuencia del bombardeo con N_2^+ . Luego de dos minutos de calentamiento a 200 °C, la intensidad de He^+ -Cu disminuye a lo largo de las tres direcciones, indicando que la superficie recupera parte del orden cristalino. Finalmente, una distribución azimutal equivalente a la de la

superficie ordenada del monocristal de Cu(001) puro es alcanzada después de dos minutos de recocido a 300 °C.

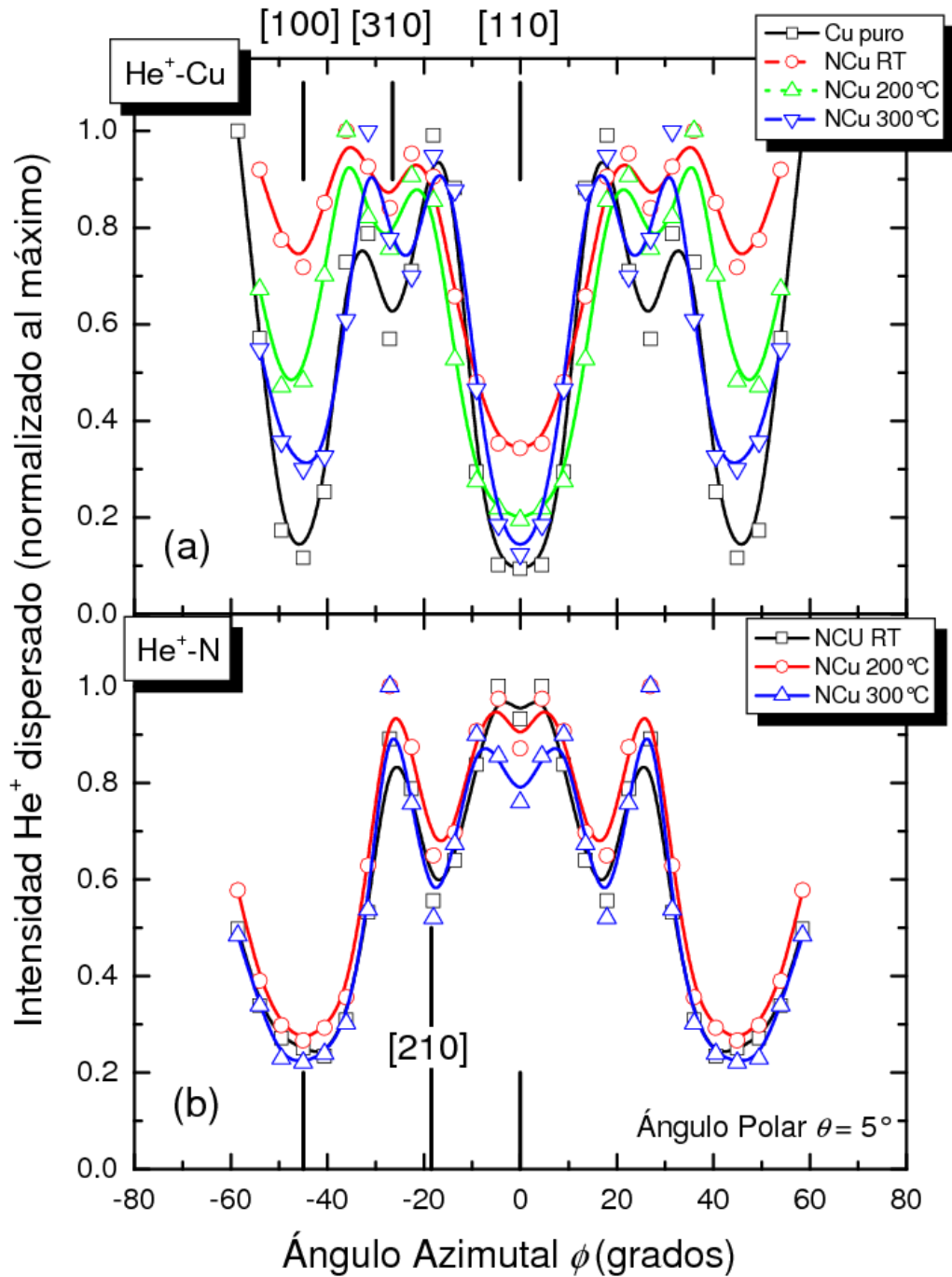


Figura 6.5: (a) Barrido azimutal ISS para He⁺ a 2 keV dispersado por los átomos de Cu en Cu(001) limpio y en N/Cu(001). (b) Barrido azimutal ISS para He⁺ a 2 keV dispersado por los átomos de N en N/Cu(001).

En las Figuras 6.6 y 6.7 se muestran las regiones de sombra calculadas para la primer capa de átomos de Cu en una superficie de Cu(001)-c(2x2)N correspondiente a un haz de 2 keV de He⁺ con el N situado en la posición c(2x2) en el plano de la primer capa de átomos de Cu. El espaciamiento vertical entre la capa de átomos de Cu y la de N es, en este caso, $\Delta Z = 0 \text{ \AA}$. Aquí existen dos subredes de átomos de cobre Cu1a y Cu1b, dependiendo si poseen un N en el sitio vacío o no, desplazadas entre sí. En verde y rojo se dibujan las regiones de sombra generadas por los átomos de Cu y en azul las correspondientes a los átomos de N.

Para poder comparar el barrido azimutal mostrado en la Figura 6.5 (a) con las regiones de sombra calculadas (Figuras 6.6 y 6.7), se analiza donde caen los valores de θ y ϕ experimentales en el diagrama de las regiones de sombra en $\theta = 5^\circ$. Como se observa en ambas Figuras (6.6 y 6.7), cada par de valores θ y ϕ analizados (rombos) caen “adentro” de la región generada por átomos de Cu de la primer capa atómica; el átomo se encuentra dentro del cono de sombra. Así, los diagramas indican que para un ángulo polar igual a 5° se deberían observar 4 mínimos en la distribución azimutal de He⁺-Cu entre 0° y 45° . Ellos corresponden a las direcciones [110], [210], [310] y [100] correspondientes a ángulos azimutales de 0° , 18.5° , 26.6° y 45° respectivamente. La dirección cristalina [210] no se alcanza a observar experimentalmente. En ambas Figuras (6.6 y 6.7) se observa que en las direcciones azimutales [110] y [310] la sombra es producida por los átomos de Cu (conos de sombra verde y rojo). En cambio, en la dirección principal [100] los átomos de N son los que hacen sombra (cono de sombra azul). Esto se observa en el barrido azimutal experimental, en el cual la intensidad de He⁺-Cu sufre importantes variaciones con el recocido del sustrato principalmente en la dirección [100].

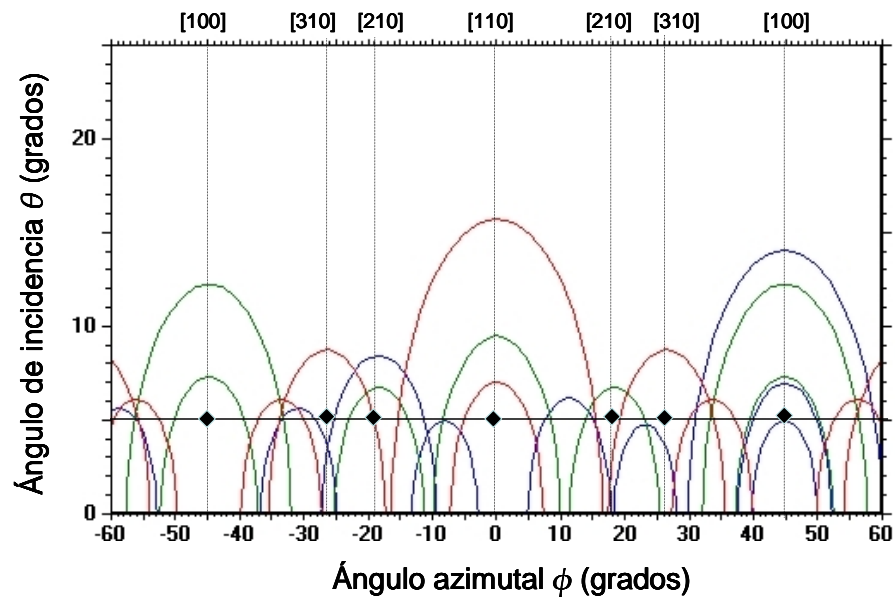


Figura 6.6: Regiones de sombra calculadas para la superficie de Cu(100)-c(2x2)-N, ($Z_N = 0 \text{ \AA}$) para 2 keV de He^+ dispersados por los átomos de Cu1a. En verde se dibujan las regiones de sombra generadas por los átomos de Cu1a, en rojo las generadas por los Cu1b y en azul las correspondientes a los átomos de N.

Siguiendo con el análisis de los resultados experimentales, en la Figura 6.5 (b) se muestran las intensidades de los proyectiles He^+ (2 keV) dispersados por los átomos de N en función del ángulo azimutal ϕ . En un claro contraste con la dependencia sobre la superficie limpia de Cu(001), la intensidad de He^+ -N es alta a lo largo de la dirección azimutal [110]. Esto significa que, los átomos de nitrógeno no están bloqueados ni por los átomos de Cu ni por los de N presentes en la superficie del sistema N/Cu(001), en esta dirección. La intensidad de He^+ -N es menor a lo largo de las direcciones azimutales [100] y [210], sugiriendo que en estas direcciones cristalinas los átomos de Cu si bloquean a los de N. Finalmente, las distribuciones azimutales de He^+ -N son afectadas por el calentamiento del sustrato sin observarse grandes variaciones.

Estos resultados son compatibles con una estructura de la superficie del tipo Cu(001)-c(2x2)N, en la cual los átomos de N se localizan en un sitio vacío rodeado de cuatro átomos de Cu de la primera capa y encima del átomo de Cu de la segunda capa (sitio *fourfold hollow*), en posición (2x2). Para entender este modelo, en la Figura 6.8 se esquematiza la vista superior de la primera capa de átomos de una superficie de Cu(001)-c(2x2)N (a) y de una superficie de Cu(001)-c(1x1)N (b). Por medio de flechas se indican las direcciones azimutales principales de ambas estructuras y se representa la celda unidad de una estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*, del inglés *face centered cubic*) mediante un cuadrado.

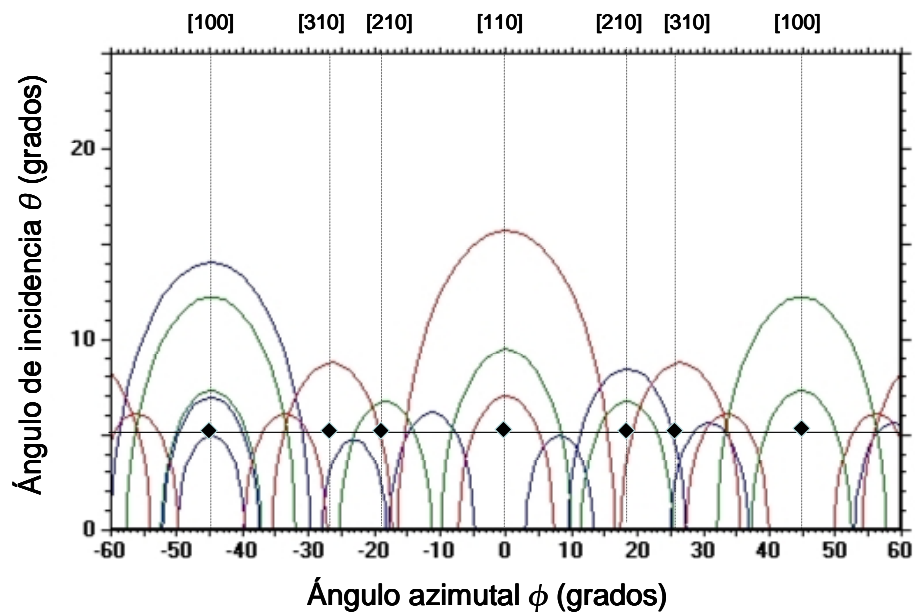


Figura 6.7: Regiones de sombra calculadas para la superficie de Cu(100)-c(2x2)-N, ($Z_N = 0 \text{ \AA}$) para 2 keV de He^+ dispersados en átomos de Cu1b. En verdes se dibujan las regiones de sombra generadas por los átomos de Cu1b, en rojo las generadas por los Cu1a y en azul las correspondientes a los átomos de N.

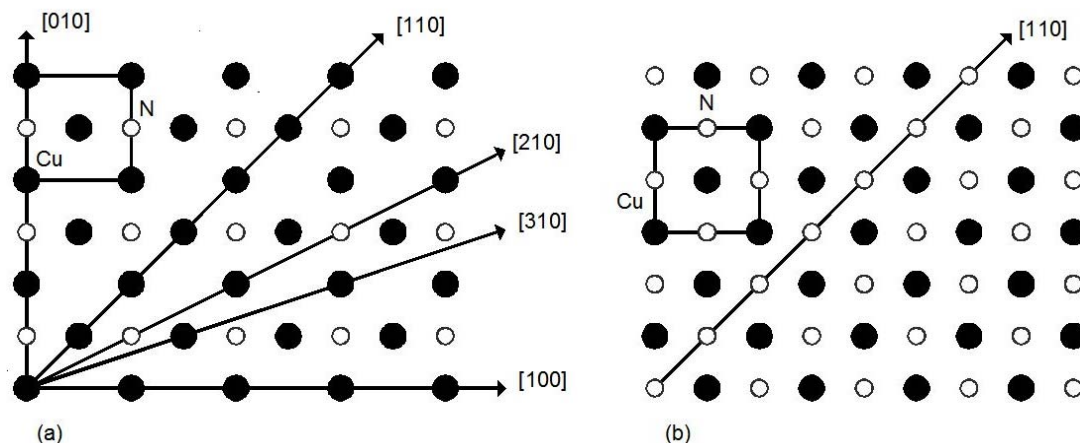


Figura 6.8: (a) Vista superior de la superficie de $\text{Cu}(001)\text{-}c(2 \times 2)\text{-N}$. (b) Vista superior de la superficie de $\text{Cu}(001)\text{-}c(1 \times 1)\text{-N}$. Las flechas indican las direcciones azimutales principales y el cuadrado la celda unidad de una red fcc.

Para comparar los efectos esperados en una superficie de $\text{Cu}(001)\text{-}c(2 \times 2)\text{N}$ y una de $\text{Cu}(001)\text{-}c(1 \times 1)\text{N}$, se calculan las regiones de sombra para la dispersión de He^+ sobre los átomos de N. En la Figura 6.9 se muestran las regiones de sombra calculadas para la primer capa de átomos de N en la superficie de $\text{Cu}(001)\text{-}c(2 \times 2)\text{N}$, correspondientes a un haz de 2 keV de He^+ . El N se ubica en la posición $c(2 \times 2)$ en el plano de la primer capa de átomos de Cu ($\Delta Z = 0 \text{ \AA}$). En color verde se dibujan las regiones de sombra generadas por los átomos de Cu y en azul las correspondientes a los átomos de N de la primer capa. Mediante rombos se señalan los valores de θ y ϕ analizados. El diagrama $\theta\text{-}\phi$ indica que para un ángulo de incidencia θ menor de 7° se deberían observar 3 mínimos en la distribución azimutal entre 0° y 45° , como se observa en el barrido azimutal experimental (Figura 6.5 (b)). Ellos corresponden a las direcciones cristalinas $[110]$, $[210]$ y $[100]$ correspondientes a ángulos azimutales de 0° , 18.5° y 45° respectivamente. En las direcciones $[210]$ y $[100]$, la sombra sobre los átomos de N se debe a átomos de Cu (conos de sombra de color

verde). En la dirección azimutal [110] se comienza a distinguir la región de sombra producida por otros átomos de N (cono de sombra de color azul).

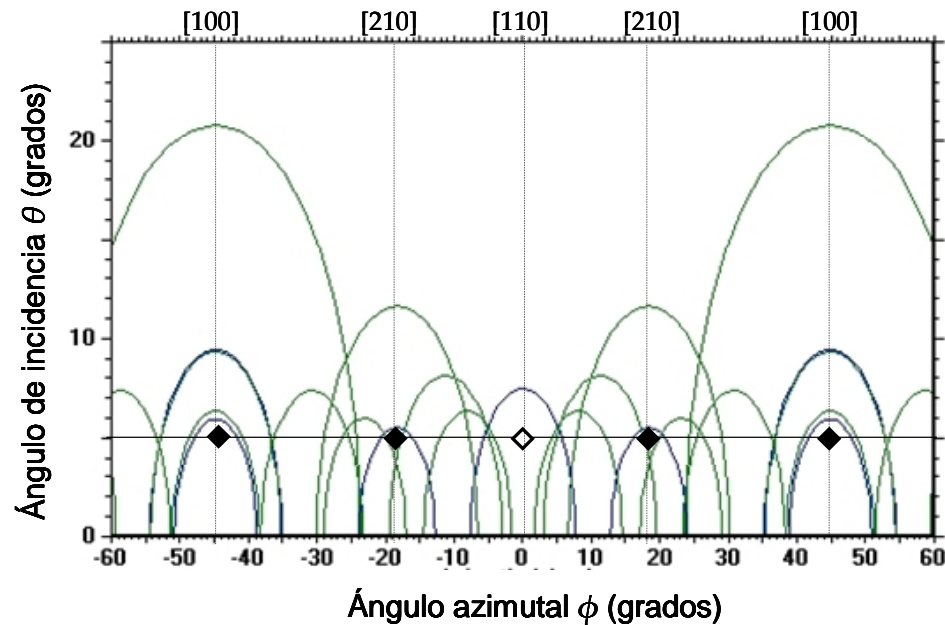


Figura 6.9: Regiones de sombra calculadas usando la geometría de la superficie de Cu(100)-c(2x2)-N, con $Z_N = 0$ para 2 keV de He^+ dispersados en átomos de N. En color verde se dibujan las regiones de sombra generadas por los átomos de Cu y en azul las correspondientes a los átomos de N de la primer capa.

En la Figura 6.10 se muestran las regiones de sombra calculadas para la primer capa de átomos de N en la superficie de Cu(001)-c(1x1)N, correspondiente a un haz de 2 keV de He^+ . El N se ubica en la primer capa sobre cada átomo de Cu de la segunda capa ($\Delta Z = 0 \text{ \AA}$). En color verde se dibujan las regiones de sombra generadas por los átomos de Cu y en azul las correspondientes a los átomos de N de la primer capa. Mediante rombos se señalan los valores de θ y ϕ analizados. El diagrama indica que para un ángulo de incidencia θ menor de 7° se deberían observar 3 mínimos en la barrido azimutal entre 0° y 45° . Ellos corresponden a las direcciones cristalinias [110],

[210] y [100] correspondientes a ángulos azimutales ϕ de 0° , 18.5° , y 45° respectivamente. En la dirección azimutal [110] la región de sombra es producida por los átomos de N (cono de sombra azul), mientras que en las otras dos direcciones los átomos de Cu son los que generan la sombra sobre los N (conos de sombra verde). En la superficie de Cu(100)-c(2x2)N también se observa que en la dirección [110] los átomos de N se van a hacer sombra, la diferencia está en que la distancia d entre los átomos de N es mayor involucrando entonces un ángulo polar θ menor.

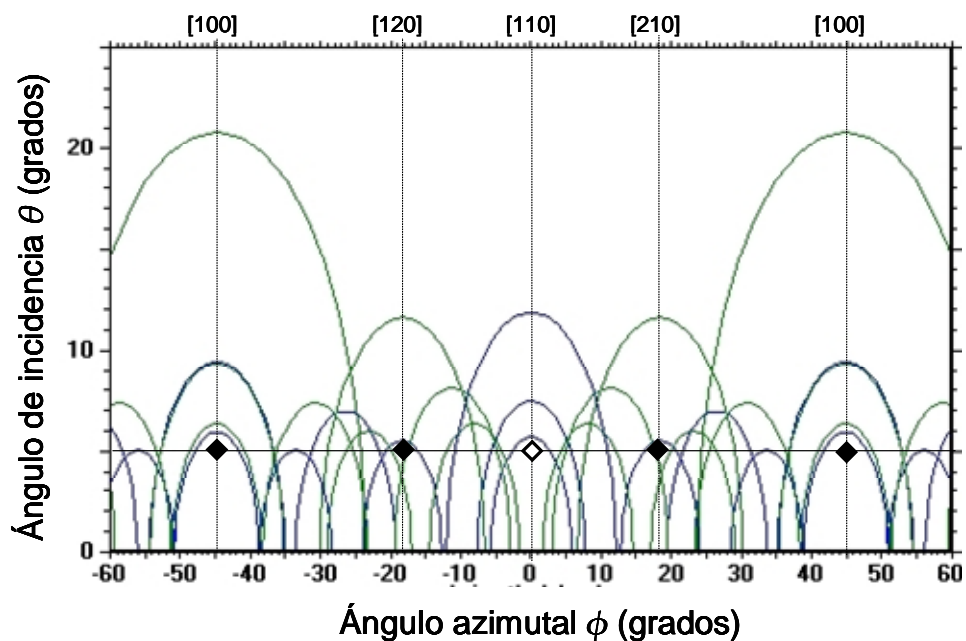


Figura 6.10: Regiones de sombra calculadas usando la geometría de la superficie de Cu(100)-c(1x1)-N ($Z_N = 0 \text{ \AA}$) para 2 keV de He^+ dispersados en átomos de N. En color verde se dibujan las regiones de sombra generadas por los átomos de Cu y en azul las correspondientes a los átomos de N de la primera capa.

De la comparación de los modelos propuestos, el modelo de la estructura de la superficie de Cu(100)-c(2x2)N (Figura 6.9) es más razonable para explicar

los resultados experimentales presentados en la Figura 6.5. Con el modelo de Cu(100)-c(1x1)N (Figura 6.10) la señal de He⁺-N en la dirección cristalina [110] debería ser mucho más baja que la observada en la Figura 6.5 (b). En este sentido, la leve disminución de la intensidad de He⁺-N a lo largo de la dirección [110] para la muestra recocida a 300 °C, sugiere que: 1) una pequeña concentración de átomos de N ocupan los sitios del Cu (substituyendo átomos de Cu) ó 2) una pequeña cantidad de átomos de nitrógeno ocupan los sitios correspondientes a una estructura Cu(001)-c(1x1)N (Figura 6.8 (b)).

A pesar de que el barrido azimutal provee información correspondiente a la distribución de los átomos de N en la superficie, no es simple evaluar la altura relativa de estos átomos sobre la superficie de Cu(001). Los mínimos observados experimentalmente a lo largo de las direcciones cristalográficas [100] y [210] (Figura 6.5 (b)), que según el modelo propuesto se deben a efectos de sombra provocados por átomos de Cu, no implican necesariamente que los átomos de N se ubiquen en el plano de la superficie de Cu(001). Si los átomos de N se encontraran en el mismo nivel que los átomos de Cu de la primera capa ($\Delta Z = 0 \text{ \AA}$), la intensidad de He⁺-N debería ser insignificante debido que los N están bloqueados por los átomos de Cu. La alta intensidad de He⁺-N para ángulos de incidencia pequeños a lo largo de las direcciones azimutales [100] y [210], sugiere que los átomos de N se encuentran a mayor altura que los átomos de Cu en el plano de la superficie de Cu(001) (el espaciamiento vertical entre la capa de átomos de Cu y la de N es $\Delta Z > 0 \text{ \AA}$). En la siguiente sección se realiza una estimación de la altura de los átomos de N (Z_N) sobre el plano de la superficie de Cu(001).

6.2. Posición del N sobre la superficie de Cu(100)

Los resultados del análisis azimutal indican que la posición de los átomos de N es en la cara 100 del Cu(001) en los sitios vacíos (*fourfold hollow*) en simetría $c(2 \times 2)$, como ha sido propuesto varias veces. La posición en altura (Z) sin embargo es, como ya se comentó, materia de discusión mayor. Las distribuciones de la intensidad del proyectil dispersado por los átomos de la superficie, en función del ángulo de incidencia para un ángulo azimutal fijo (barrido de incidencia), es otra de las herramientas utilizadas para obtener información sobre la estructura atómica de la superficie y sobre la distancia que separa a dos átomos vecinos a lo largo de la dirección azimutal donde se realiza el barrido. Este estudio permite además obtener, en algunos casos, información sobre la posición en altura (Z) de los átomos adsorbidos. Se analiza la intensidad de He^+ dispersado por los átomos de la superficie de Cu(001) puro y del sistema N/Cu(001), en función del ángulo de incidencia θ para varios ángulos azimutales fijos ϕ . El ángulo azimutal se mide respecto de la dirección cristalina [110] ($\phi = 0$).

Los resultados obtenidos en el caso de la superficie de Cu(001) puro, para tres direcciones azimutales principales, se muestran en la Figura 6.11 (a). La distribución de iones He^+ dispersados por átomos de Cu es característica de una superficie plana. A θ menores a 5° , la intensidad dispersada en los átomos de la superficie es baja puesto que, como ya se discutió, los átomos de Cu se encuentran dentro de los conos de sombra del átomo vecino. La baja intensidad indica, además, que se parte de una superficie plana y libre de defectos. Aumentando el ángulo polar θ se observa un incremento brusco en la intensidad de He^+ producto de la concentración de trayectorias en el borde del cono de sombra (enfoque sobre los átomos de Cu). El ángulo crítico (θ_c) se

suele definir como el valor del ángulo de incidencia para el cual la intensidad de iones dispersados alcanza entre un 50% y un 80% del máximo de la curva [4].

El ángulo crítico está directamente relacionado con la distancia entre los átomos en la dirección azimutal considerada [5]. Como ya se mencionó, las distancias interatómicas para el cristal de Cu(001) puro son $d_{[110]} = 0.255$ nm, $d_{[100]} = 0.36$ nm y $d_{[310]} = 0.57$ nm. En la Figura 6.11 (a) se puede apreciar que, cuanto menor es la distancia interatómica (d) entre dos átomos de Cu (más compacta es la dirección) mayor es el ángulo crítico. Así, el ángulo crítico θ_c para la dirección cristalina [110] es mayor que el correspondiente a la dirección azimutal [100] y este ángulo es mayor que el θ_c para [310].

Para una superficie perfectamente plana, el ancho angular del aumento en la intensidad de He^+ dispersado por los átomos de la primera capa está determinado por las amplitudes de vibración de los átomos de la superficie, por la distancia interatómica y por el potencial de interacción entre el proyectil y el blanco [4]. Si estos parámetros son conocidos, la dependencia de la intensidad de He^+ -Cu con el ángulo de incidencia θ puede ser calculada usando el método de probabilidad de colisión (*hitting probability*) [6]. Con este método se obtienen las curvas de intensidad de He^+ -Cu en función del ángulo de incidencia, para $\phi = 0^\circ$, 26.6° y 45° correspondientes a las direcciones azimutales principales [110], [310] y [100] respectivamente. En la Figura 6.11 (b) se muestran las curvas calculadas usando una amplitud de vibración de 0.19 \AA para Cu(001) puro y una constante de apantallamiento $C = 0.76$. El factor de calibración C se obtiene del ajuste entre las curvas calculadas con los datos experimentales presentados en la Figura 6.11 (a).

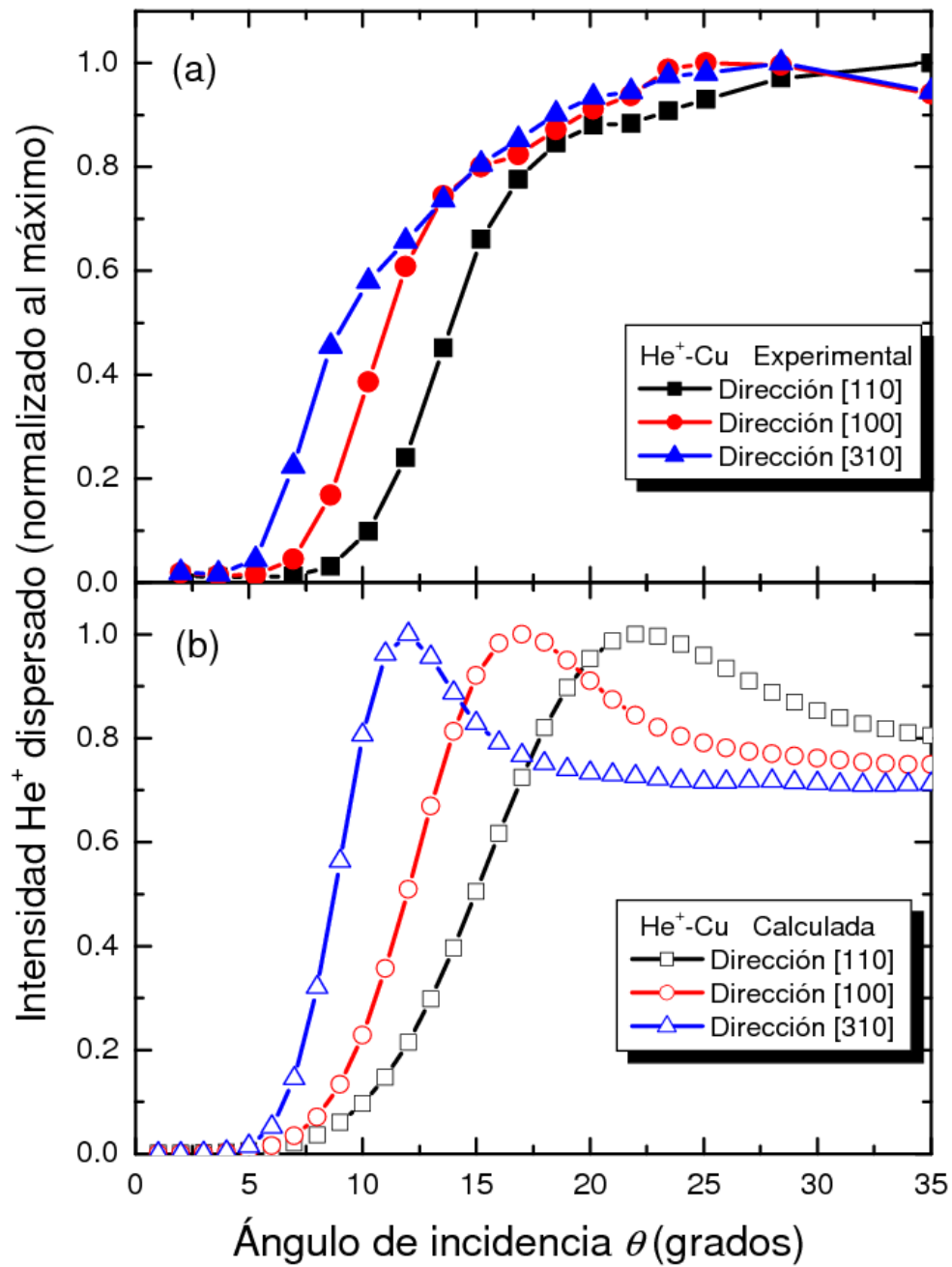


Figura 6.11: Comparación entre el barrido de incidencia ISS experimental para 2 keV de He^+ dispersado por los átomos de Cu en Cu(001) puro (a) y el correspondiente calculado con el método de hitting probability (b), a lo largo de diferentes direcciones azimutales.

Existe una clara diferencia entre la distribución polar experimental con respecto a la esperada en un modelo de dispersión de cadena lineal. En el modelo de *hitting probability*, la intensidad de He^+ dispersado por los átomos de Cu es cero para ángulos menores que el ángulo crítico θ_c , y sube abruptamente para este ángulo. El pico de intensidad (*surface flux peak*) [7] ocurre cuando el flujo iónico en el borde de un cono de sombra, detrás de un átomo de la primera capa, cae sobre un átomo vecino de la misma capa y produce un aumento de la señal en el ángulo de dispersión δ . Este efecto de enfoque particular se repite, en una red periódica, para cada par de átomos de la superficie a lo largo de la dirección azimutal donde se realiza la variación en θ . Si se continúa aumentando el ángulo de incidencia, el borde del cono de sombra pasará por debajo del primer átomo vecino y a partir de ahí, este átomo verá un flujo prácticamente constante. En las curvas experimentales no se observa este pico de flujo superficial (Figura 6.11 (a)). La ausencia de un máximo en la distribución polar de He^+ -Cu podría ser el resultado de una estructura desordenada en el plano de la superficie de Cu(001) [7]. Sin embargo, la distribución azimutal presentada en la Figura 6.2 muestra que existe un buen orden cristalográfico en la superficie de Cu(001) puro. Otra razón por la cual el pico de superficie puede no aparecer en los resultados experimentales, es la variación de la probabilidad de neutralización del proyectil He^+ con el ángulo de incidencia. El ión He^+ presenta una alta probabilidad de neutralizarse debido a los procesos de neutralización Auger inducidos por los electrones de valencia del sólido. Estos procesos dependen del ángulo de incidencia θ y/o azimutal ϕ [8]. La probabilidad de neutralización del ión He^+ es mayor para ángulos rasantes y como consecuencia produce el suavizado de la forma del pico de superficie [9,10]. Como alternativa de trabajo se podría utilizar el proyectil He^+ con la técnica de análisis por tiempo de vuelo (TOF) que, al

trabajar con proyectiles neutros, permite la independencia de los procesos de transferencia de carga. Este experimento está planteado, junto con el estudio de los procesos de transferencia de carga en el sistema Cu_xN , como continuación del presente trabajo.

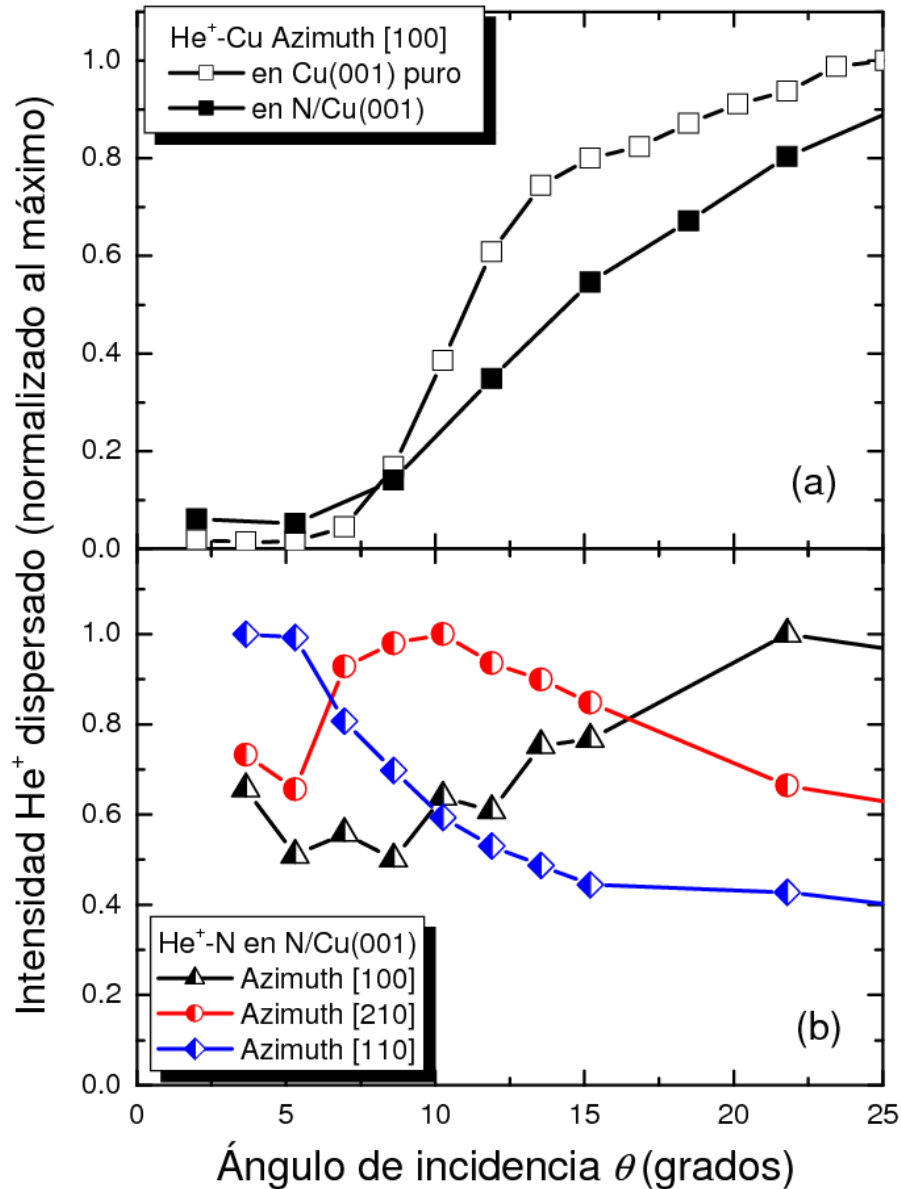


Figura 6.12: (a) Barrido de incidencia ISS para 2 keV de He^+ dispersado por los átomos de Cu en Cu(001) puro y con nitrógeno, a lo largo de la dirección azimutal [100] y (b) por los átomos de N en N/Cu(001), a lo largo de diferentes direcciones azimutales.

A pesar del análisis anterior, se puede obtener información interesante de los barridos de incidencia. En la Figura 6.12 se comparan las distribuciones de la intensidad de He^+ dispersado por los átomos de Cu y de N (He^+ -Cu (a) y He^+ -N (b)) para la superficie de cobre bombardeada con N_2^+ (500 eV), a lo largo de diferentes direcciones azimutales. El punto interesante a considerar de los resultados presentados en esta Figura es que, a bajos ángulos de incidencia ($\theta < 7^\circ$) la intensidad de He^+ dispersado por los átomos de N en N/Cu(001) (Figura 6.12 (b)) no tiende a cero como en el caso de la intensidad de He^+ -Cu en N/Cu(001) (Figura 6.12 (a)). En este caso, el efecto de bloqueo en la señal de He^+ -N por los átomos de Cu no es completo en las diferentes direcciones azimutales. Este resultado sugiere que los átomos de N están ubicados a una altura superior a los átomos de Cu en el plano de la superficie de Cu(001). En la distribución de He^+ -Cu con el ángulo de incidencia θ , medido sobre el sistema N/Cu(001), se observa que la intensidad de He^+ dispersado es baja para ángulos rasantes ($\theta < 6^\circ$). Esto es una evidencia del buen orden cristalográfico que presenta la superficie del sistema N/Cu(001). Por lo tanto, la alta intensidad de He^+ -N a bajos ángulos θ no puede ser producto del desorden cristalino inducido por el bombardeo con iones N_2^+ . Es también posible que, las amplitudes de vibración de los átomos de N perpendiculares a la superficie puedan contribuir a la alta intensidad de He^+ -N observada a ángulos polares rasantes, a lo largo de las direcciones azimutales (Figura 6.12 (b)). Cuando mayor es la amplitud de vibración menor es la intensidad de He^+ y el pico de superficie se vuelve más ancho.

Como se discute en la sección anterior, otro resultado que respalda la idea de que los átomos de N están a una altura mayor que la primera capa de átomos de Cu son los mínimos de intensidad de He^+ -N, en las direcciones azimutales [100] y [210], observados en la Figura 6.5 (b). Con el objetivo de

estimar el espaciamiento vertical entre la capa de átomos de Cu y la de N en una superficie de Cu(001)-c(2x2)N, se calculan las regiones de sombra para He^+ -Cu y He^+ -N con ΔZ variando entre 0.1 y 0.35 Å.

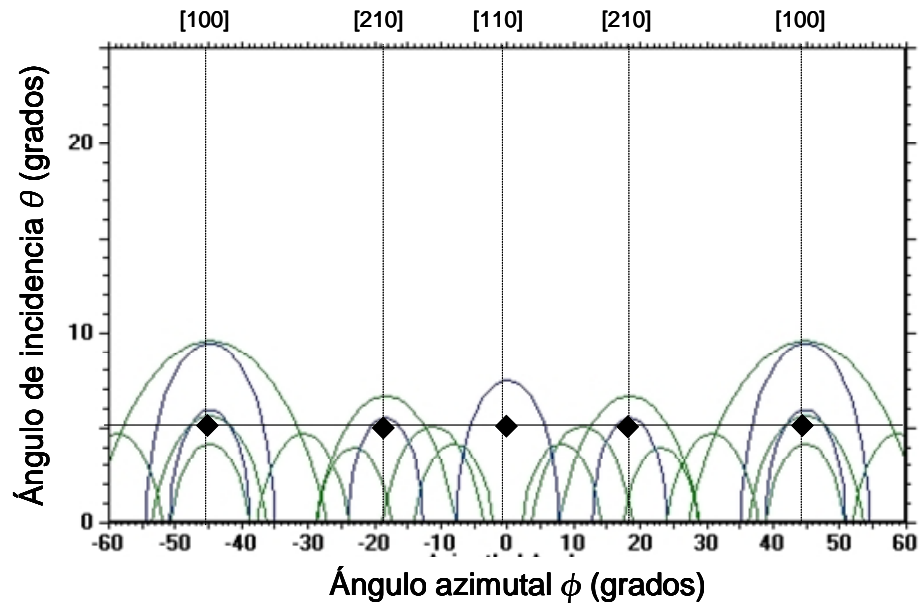


Figura 6.13: Regiones de sombra calculadas usando la geometría de la superficie de Cu(100)-c(2x2)-N ($Z_N = 0.35$ Å) para 2 keV de He^+ dispersados por átomos de N. En color verde se dibujan las regiones de sombra generadas por los átomos de Cu y en azul las correspondientes a los átomos de N.

En la Figura 6.13 se muestran las regiones de sombra calculadas para la primer capa de átomos de N en Cu(001)-c(2x2)N con $\Delta Z = 0.35$ Å, correspondientes a un haz de 2 keV de He^+ . El N se ubica en la posición c(2x2) a una altura de $Z_N = 0.35$ Å sobre el plano de la primer capa de átomos de Cu. Mediante rombos se señalan los valores de θ y ϕ analizados. En el diagrama θ - ϕ se puede observar que en la dirección [100], la región de sombra generada por los átomos de N (azul) presenta el mismo ángulo crítico ($\theta_c = 9.5^\circ$) que la generada por los de Cu (verde). Esto indica que los efectos de sombra producidos por los átomos de N sobre los N vecinos, para ángulos θ pequeños,

se vuelven tan importantes como los producidos por los de Cu sobre N. Esto sugiere que, $Z_N = 0.35 \text{ \AA}$ representa una cota superior para la altura del N sobre el plano de la superficie de Cu(001), compatible con los resultados experimentales. Si los átomos de N en una distribución c(2x2) estuvieran a una altura mayor a $Z_N = 0.35 \text{ \AA}$, el ángulo crítico sería mayor a 10° . Esto implica que la señal de $\text{He}^+ \text{-N}$ debería caer por debajo de este ángulo debido al efecto de sombra producido por los átomos de N vecinos. Por otra parte, analizando el diagrama $\theta\text{-}\phi$ calculado para $\text{He}^+ \text{-Cu}$ en Cu(001)-c(2x2)N con $Z_N = 0.35 \text{ \AA}$ se encuentra que, la sombra que los átomos de N hacen sobre los átomos de Cu es más importante que la debida a átomos de Cu, en las direcciones cristalinas [100] y [210]. Los cálculos de las regiones de sombra debidas a $\text{He}^+ \text{-N}$ y a $\text{He}^+ \text{-Cu}$ en Cu(001)-c(2x2)N, corroboran la propuesta de que los átomos de N se encuentran a una altura mayor que los átomos de Cu en el plano de la superficie de Cu(001).

Hoeft et. al. [11] estudiaron la estructura de la superficie de Cu(100)-c(2x2)N, combinando la difracción de fotoelectrones del N 1s en el modo de escaneado de energía (PhD, *Photoelectron Diffraction*) con cálculos de dispersión múltiple. En este trabajo los autores postulan que el N adsorbido se ubica en un sitio vacío (*fourfold hollow*) casi coplanar a la primer capa de átomos de Cu. El modelo que proponen sólo puede ser ajustado con sus datos con grandes amplitudes de vibración (anchos no físicos), sugiriendo que existe una distorsión o reconstrucción del sustrato inducido por el adsorbato. El mejor ajuste de la estructura implica una inusual corrugación perpendicular (*rumpling*) de largo alcance (0.34 \AA) que reduce la simetría de la primer capa de átomos de Cu. Los átomos se alejan de sus posiciones originales en el cristal, rompiendo la simetría. En la Figura 6.14 se muestra un esquema del modelo de *rumpling*.

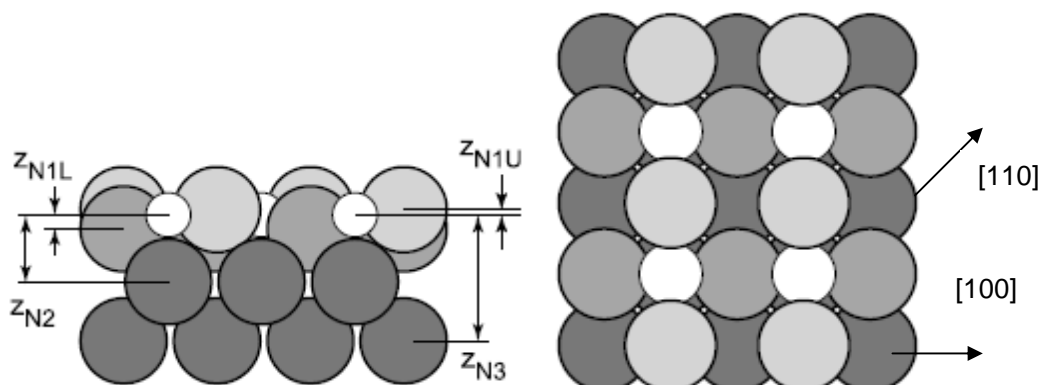


Figura 6.14: Representación esquemática del modelo de "rumpling" propuesto por Hoefft et.al. [11]. Vista lateral (izquierda) y vista superior (derecha).

Con el objetivo de comparar nuestros resultados con el modelo de *rumpling*, se calculan las regiones de sombra de la estructura de la superficie de Cu(100)-c(2x2)N con *rumpling*. Los átomos de N se ubican en la posición c(2x2) en el plano de la primer capa de átomos de Cu, y los átomos de Cu que los rodean cambian su altura respecto de los átomos de la segunda capa. Hay dos tipos de átomos de Cu en la primer capa: a 2.06 Å (Cu1a) y a 1.72 Å (Cu1b) de los átomos de Cu de la segunda capa. La altura de los átomos de N respecto de la segunda capa de átomos de Cu es $Z_N = 1.99$ Å. En la Figura 6.15 se muestran las regiones de sombra generadas por los átomos de N (He^+ -N) correspondientes a un haz de 2 keV de He^+ . En color azul se dibujan las regiones de sombra generadas por los átomos de N, en amarillo las generadas por los Cu1a y en verde las correspondientes a Cu1b. Mediante rombos se señalan los valores de θ y ϕ analizados. El diagrama θ - ϕ indica que para un ángulo polar menor a 7° se deberían observar 2 mínimos en la distribución azimutal entre 0° y 45° . Ellos corresponden a las direcciones cristalinas [210] ($\phi = 18.5^\circ$) y [100] ($\phi = 45^\circ$). En este caso, la sombra sobre los átomos de N es

producida por los átomos de Cu (bordes de color verde y amarillo). En la dirección azimutal [110] ($\phi = 0^\circ$) se comienza a distinguir la sombra generada por otros átomos de N (bordes de región de color azul). Además, se puede observar que los átomos de Cu más altos (Cu1a, bordes de región de color amarillo) hacen sombra sobre los átomos de N para mayores ángulos de incidencia θ .

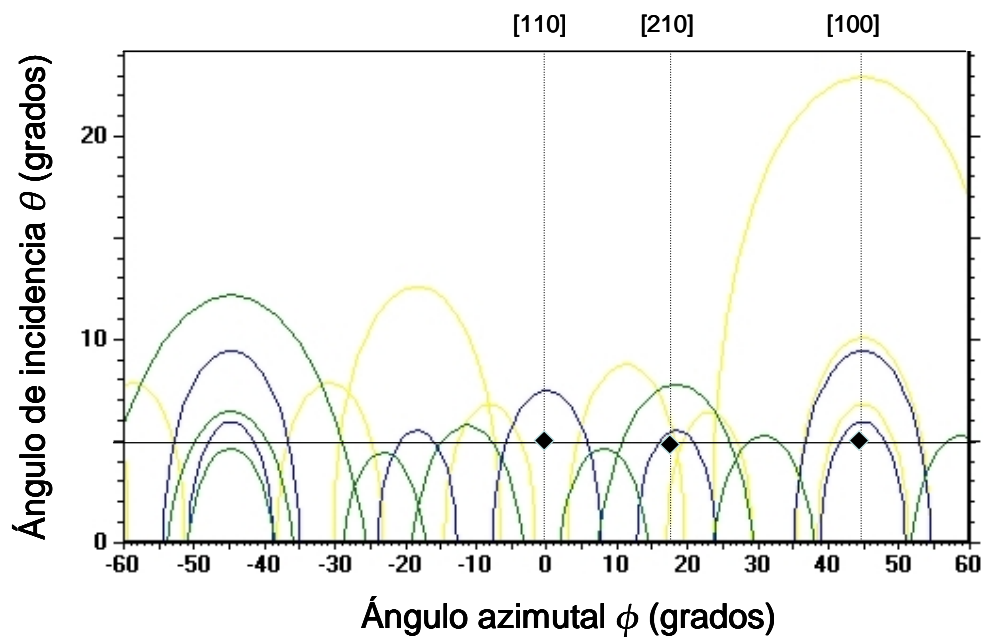


Figura 6.15: Regiones de sombra calculadas usando la geometría de la superficie de Cu(100)-c(2x2)-N, con "rumpling" para 2 keV de He⁺ dispersados en átomos de N. En color azul se dibujan las regiones de sombra generadas por los átomos de N, en amarillo las generadas por los Cu1a y en verde las correspondientes a Cu1b.

En las Figuras 6.16 y 6.17 se presentan las regiones de sombra calculadas usando la geometría de la superficie de Cu(100)-c(2x2)-N con *rumpling*, producidas por los átomos de Cu de la primera capa (He⁺-Cu), correspondientes a un haz de 2 keV de He⁺. Mediante rombos llenos se señalan

los valores de θ y ϕ analizados. En la dirección [110] ($\phi = 0^\circ$), los átomos de Cu forman una cadena en zigzag formada por átomos de Cu1a que están a un nivel de 0.34 Å por encima de átomos de Cu1b. Las consecuencias de esta secuencia se ven en las correspondientes regiones de sombra para cada tipo de átomo. La señal resultante de la dispersión en los átomos de Cu1a empieza a observarse a menores ángulos de incidencia cuando se la compara con la superficie no relajada (átomos de Cu a igual altura, Figuras 6.6 y 6.7). Esto se debe a que, en este caso, la sombra es producida por átomos de Cu1a separados por una distancia doble. La señal proveniente de la dispersión en los átomos de Cu1b se halla fuertemente bloqueada por los átomos de Cu1a. En la dirección azimutal [100] ($\phi = 45^\circ$), la señal proveniente de los átomos de Cu1a es similar al caso no relajado. Mientras que la proveniente de átomos de Cu1b debería sufrir una fuerte sombra por parte de los átomos de N. En la dirección cristalina [310] ($\phi = 26.6^\circ$) se debería observar un comportamiento similar a lo que ocurre en la dirección [110] pero para ángulos de incidencia más pequeños.

El modelo de *rumpling* no parece ser funcional por dos razones. En primer lugar, de acuerdo a este modelo deberían observarse enfoques a ángulos críticos más pequeños, lo que debería producir algún incremento en la distribución azimutal en la dirección principal [110] ($\phi = 0^\circ$). En segundo lugar, en la dirección cristalina [100] ($\phi = 45^\circ$) los átomos de N bloquean fuertemente a los átomos de Cu y habría que esperar una mayor disminución en la señal de $\text{He}^+ - \text{Cu}$ para esta dirección. Estos comportamientos no se observan en los resultados experimentales presentados en la Figura 6.5 (a).

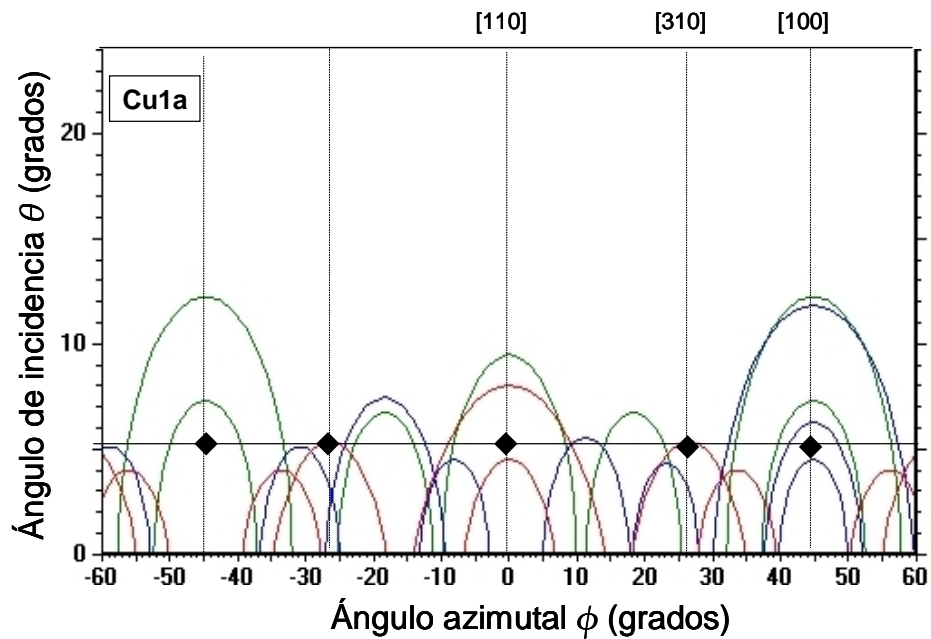


Figura 6.16: Regiones de sombra calculadas usando la geometría de la superficie de Cu(100)-c(2x2)-N, con "rumpling" para 2 keV de He⁺ dispersados en átomos de Cu. En verde se dibujan las regiones generadas por los átomos de Cu1a, en rojo las generadas por los Cu1b y en azul las correspondientes a los átomos de N.

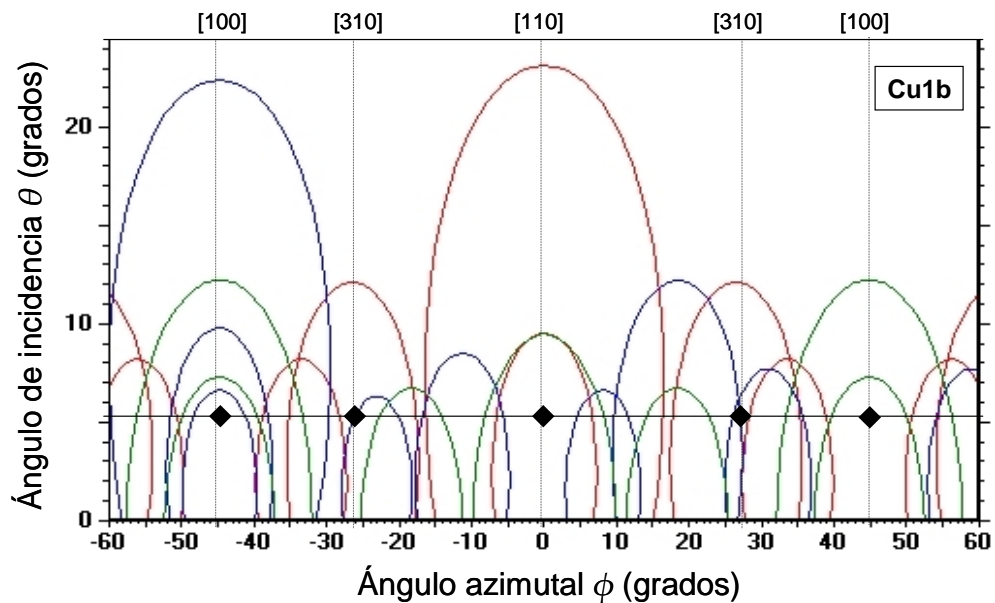


Figura 6.17: Regiones de sombra calculadas usando la geometría de la superficie de Cu(100)-c(2x2)-N, con "rumpling" para 2 keV de He⁺ dispersados en átomos de Cu. En verde se dibujan las regiones generadas por los átomos de Cu1b, en rojo las de Cu1a y en azul las correspondientes a los átomos de N.

6.3. Cálculo de la altura del N con DFT

Para obtener apoyo teórico cuantitativo al modelo que explica los resultados experimentales, se calcula la energía total del sistema N/Cu(001) y la posición de equilibrio de los átomos de N utilizando el método de la funcional densidad (DFT). Se utiliza la simulación del sistema N/Cu(001) presentada en el Capítulo 5, en la cual los átomos de N se ubican sobre la superficie del cristal de Cu(001) en simetría $c(2 \times 2)$ (Figura 5.4). La evolución calculada de la posición de los átomos de N se realiza minimizando la energía total del sistema. El cálculo se realiza para dos casos particulares. En primer lugar, se dejan relajar, en la dirección perpendicular a la superficie, sólo los átomos de N ubicados en un sitio vacío de la superficie desde la posición $\Delta Z = 0 \text{ \AA}$. ΔZ corresponde a la distancia N-Cu(superficie) perpendicular a la superficie. Luego, a partir de la posición alcanzada en la simulación anterior, se dejan relajar a los átomos de N y también a los átomos de Cu de la capa superficial. En este caso los átomos de Cu de las capas más profundas están en sus posiciones de volumen.

En la Figura 6.18 se presenta la evolución de la energía total calculada con DFT en función de la distancia perpendicular entre los átomos de N y los de Cu de la capa superficial. La primera evolución, la cual corresponde a la relajación de los átomos de N únicamente, tiene como resultado la relajación de los átomos de N hacia afuera de la superficie. La energía total calculada alcanza su mínimo en $\Delta Z = 0.32 \text{ \AA}$. A continuación, se relajan los átomos de N y los de Cu de la primera capa, manteniendo las otras capas congeladas. En este caso, la energía total desciende un poco más, coherente con la relajación del sustrato, dando un mínimo en $\Delta Z = 0.23 \text{ \AA}$. En esta relajación posterior, los átomos de Cu de la superficie relajan hacia fuera, dando una separación en la superficie mayor que la del volumen. La distancia entre la capa superficial (que se relaja) y

la capa inmediatamente debajo de ella (la cual se mantiene congelada) tiene una expansión de 8.65% respecto a la distancia en el volumen del cristal. Esta expansión homogénea de la capa superficial está de acuerdo con la interpretación realizada de los resultados experimentales obtenidos a partir de las distribuciones polares, desestimando el modelo de *rumpling* propuesto por J.T. Hoeft et. al. [11].

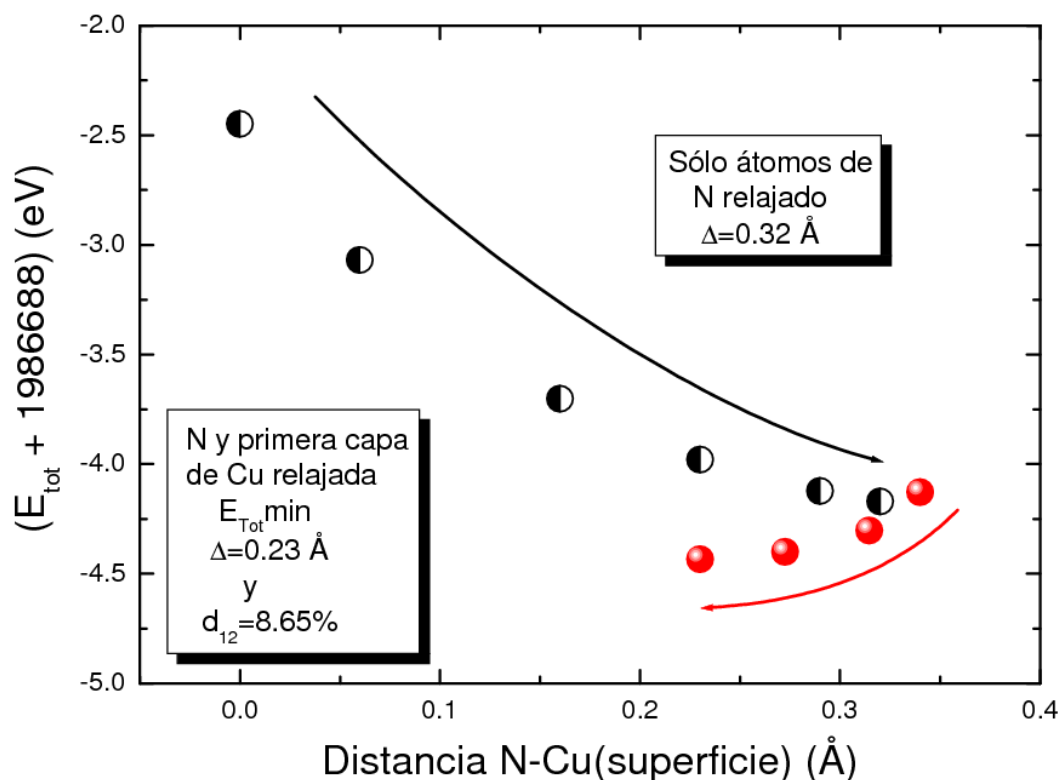


Figure 6.18: Evolución de la energía total en función de la relajación de los átomos de N y los de Cu de la primera capa.

Conclusiones

Mediante la técnica de espectroscopia de iones reflejados (ISS) se determina la composición elemental y la estructura atómica de la superficie, obteniéndose información sobre la posición de los átomos de las primeras capas atómicas. A través del análisis de las intensidades de los proyectiles dispersados por los átomos de Cu, mediante barridos azimutales, se determina que la superficie de Cu(001) pierde en parte el orden cristalino superficial como consecuencia del bombardeo con N_2^+ , y que el recocido del sustrato a una temperatura de 300 °C induce la reconstrucción de la superficie original. El estudio de las intensidades de los proyectiles dispersados por los átomos de N revela una estructura compatible con una superficie de Cu(001)-c(2x2)N, en la cual los átomos de N se localizan en los sitios vacíos (*fourfold hollow*) del cristal de cobre. Sin embargo, no se puede descartar la posibilidad de que una pequeña cantidad de átomos de N ocupen los sitios del Cu (substituyendo átomos de Cu), o los correspondientes a una estructura de Cu(001)-c(1x1)N.

A partir de los resultados encontrados mediante barridos polares sobre la superficie del sistema N/Cu(001), la comparación con cálculos de las regiones de sombra y bloqueo, y cálculos de DFT, se encuentra que la ubicación de los átomos de N en el nuevo compuesto formado es en el valle de la cara (001), a una altura del orden de 0.3 Å sobre el plano de la superficie de Cu(001) con una corrugación mínima descartando de esta forma modelos que implican una gran corrugación de la superficie (*rumpling*).

*R*referencias

- [1] M. T. Robinson, I. M. Torrens, *Phys. Rev. B* 9 (1974) 5008.
- [2] J.E. Gayone, R.G. Pregliasco, G.R. Gómez, E.A. Sánchez, O. Grizzi, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 4186.
- [3] R. G. Pregliasco, comunicación privada.
- [4] J.E. Gayone, “Espectroscopia de iones aplicada al estudio de la adsorción de H y K en GaAs(110)”, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, UNC, Centro Atómico Bariloche (2000).
- [5] H. Niehus, W. Heiland, E. Taglauer, *Surf. Sci. Rep.* 17 (1993) 213.
- [6] R. S Daley, H.H. Huang, R.S. Williams, *Surf. Sci.* 215 (1989) 281.
- [7] J.A. Yarmoff, R.S. Williams, *Surf. Sci.* 165 (1986) L73.
- [8] D. Valdés, J.M. Blanco, V.A. Esaulov, R.C. Monreal, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 47601.
- [9] J.A. Yarmoff, R.S. Williams, *Surf. Sci.* 166 (1986) 101.
- [10] M.J. Ashwin, D.P. Woodruff, *Surf. Sci.* 237 (1990) 108.
- [11] J.T. Hoeft, M. Polcik, M. Kittel, R. Terborg, R.L. Toomes, J.H. Kang, D.P. Woodruff, *Surf. Sci.* 492 (2001) 1.

Capítulo 7

Estructura Electrónica

*C*apítulo 7

*E*structura Electrónica

*I*ntroducción

A partir de mediciones de fotoemisión ultravioleta resuelta en ángulo (ARUPS) y de XPS de la banda de valencia (XPS-VB) se caracteriza la estructura electrónica del *film* de Cu_xN formado sobre Cu(001) por implantación iónica y posterior recocido. Se obtiene la estructura de bandas del material producido por la incorporación de N en la matriz de Cu(001), para diferentes direcciones en la primera zona de Brillouin, y la evolución de la densidad de estados totales (DOS) en la formación de la nueva estructura.

7. Resultados y Discusión

7.1. Estudio de la densidad de estados totales (DOS) del sistema N/Cu(001) mediante XPS-VB

Además de los niveles internos mostrados en los espectros de XPS (Capítulo 5), la región de baja energía de enlace del espectro (0 - 35 eV) contiene información de la banda de valencia. A partir de mediciones de XPS de la banda de valencia (XPS-VB, del inglés *XPS Valence Band*) es posible obtener la densidad de estados totales del sistema estudiado. En este trabajo, se analiza la región de la banda de valencia en el rango de energía de enlace entre 0 y 8 eV, de la superficie de Cu(001) puro y de la misma superficie luego de ser bombardeada con N_2^+ (500 eV) y recocida unos minutos a 400 °C. Los espectros de XPS-VB se adquieren utilizando la línea de rayos X $AlK\alpha$ de 1486.6 eV. Las mediciones se realizan a un ángulo de incidencia de $\theta = 50^\circ$, utilizando de esta forma la profundidad de escape de los fotoelectrones para enfatizar la contribución proveniente del *film* de Cu_xN formado.

Los fotoelectrones provenientes de la banda de valencia poseen una energía cinética alta cuando son excitados por rayos X (~ 1400 eV), conteniendo información de varias capas en profundidad. Aún disminuyendo esta profundidad utilizando emisión en ángulo, las diferencias entre las señales provenientes de Cu puro y del *film* de Cu_xN son pequeñas. Por este motivo, siguiendo la idea de Tibbetts et. al. [1], se presentan los resultados en forma de diferencias. La gran contribución de las capas de Cu metálico profundo impiden, por ejemplo, diferenciar el carácter semiconductor del nitruro de cobre Cu_xN .

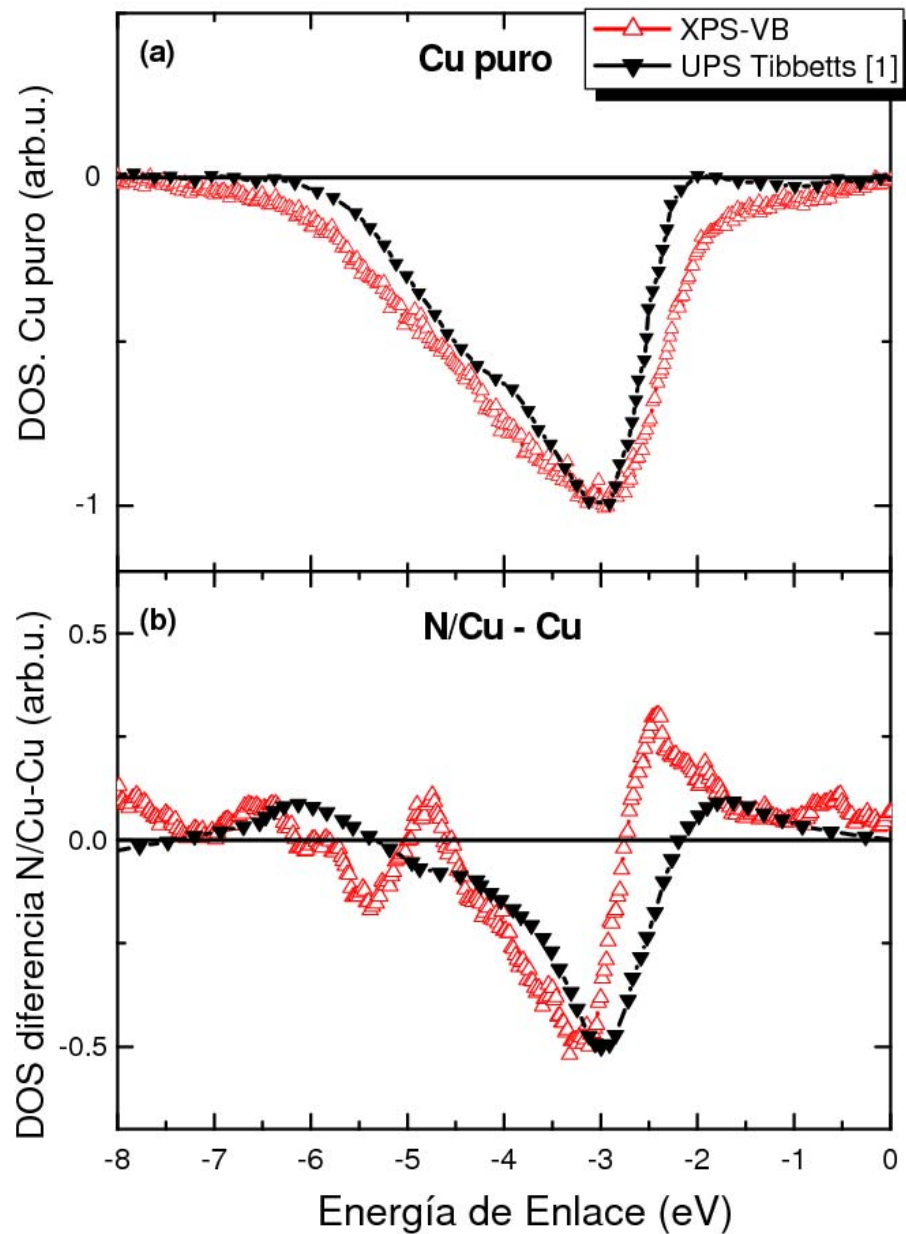


Figura 7.1: (a) Espectro de XPS-VB de Cu(001) puro invertido y el de UPS obtenido por Tibbetts et. al. [1]. (b) Curva de diferencia entre el espectro de XPS-VB del sistema N/Cu(001) menos el espectro de XPS-VB de Cu(001) limpio y la correspondiente obtenida por Tibbetts et. al. [1] mediante UPS.

En las Figuras 7.1 (a) y (b) se muestra el espectro de XPS-VB de Cu(001) puro invertido, y la curva de diferencia entre el espectro de XPS-VB del sistema N/Cu(001) menos el de Cu(001) limpio, respectivamente. Estos resultados son comparados con los publicados en el trabajo de Tibbetts et. al. [1], en el cual utilizan la línea resonancia de HeII de 40.8 eV. En todos los casos, las energías de enlace (BE) están referidas al nivel de Fermi. Tibbetts et. al. [1], de los espectros de fotoemisión de cobre puro obtenidos con la línea resonancia de HeI de 21.2 eV, asocian la estructura que se extiende desde una BE de 2 a 5 eV por debajo del nivel de Fermi a la emisión de electrones de la banda *d* del cobre, y la estructura de menor intensidad, que se extiende desde 0 a 2 eV, a la banda *s* del cobre. Así, el espectro invertido de Cu(001) puro, en el rango de energía de enlace entre 2 y 5 eV, corresponde a la banda *d* del cobre (Figura 7.1 (a)). Las curvas de diferencia (N/Cu – Cu) presentan varias similitudes en ambos experimentos, a pesar de las diferencias tanto en la preparación del *film* de Cu_xN estudiado como en los experimentos de fotoemisión: N₂ activado por bombardeo electrónico *vs* bombardeo iónico con N₂⁺ a baja energía como formas de preparación, y HeII (40.8 eV) *vs* AlKα (1486.6 eV) como fuentes de excitación. En la Figura 7.1 (b) se observan tres estructuras principales, energéticamente ubicadas una por encima de la banda *d*, otra en la banda *y* y otra por debajo de ella.

Al comparar diferencias se debe distinguir entre los corrimientos o ensanchamientos de los picos con la aparición de picos debidos a nuevos estados inducidos por el nitrógeno. Así, la parte positiva en las curvas diferencias muestra un leve aumento en la densidad electrónica por encima y por debajo de la banda *d*, mientras que la negativa muestra una disminución en ésta. Así, una interpretación sencilla de estos espectros pasa por la población de estados superficiales provenientes de la formación de orbitales enlazantes y

anti-enlazantes del nitrógeno ocurriendo a energías de enlace de 5.1 - 6.2 eV y 1.3 eV, respectivamente [1]. Estos electrones provienen de la banda d del Cu, como muestra el pico diferencia negativo (N/Cu < Cu) ubicado alrededor de 3.0 - 3.2 eV, en ambos experimentos. La presencia de nitrógeno en las capas superficiales produce una transferencia de electrones de la banda d del cobre (pico negativo a ~ 3 eV) a estados en el *film* de Cu_xN , originados por los estados enlazantes y anti-enlazantes del N (picos positivos a ~ 2 eV, y ~ 5 y 7 eV).

Un análisis más detallado de las variaciones introducidas en la banda de valencia del monocristal de Cu(001) por la presencia de nitrógeno se puede obtener a partir de la fotoemisión ultravioleta resuelta en ángulo.

7.2. Caracterización del sistema N/Cu(001) mediante ARUPS

7.2.a. Estructura de bandas de Cu(001)

Con el objetivo de obtener información sobre la estructura electrónica de los estados de superficie ocupados del sistema N/Cu(001), se utiliza la espectroscopia de fotoemisión ultravioleta resuelta en ángulo (ARUPS) [2-3]. Las mediciones simultáneas del ángulo de emisión θ y de las energías cinéticas de los fotoelectrones permiten determinar el vector en el vacío ($k_{||}^{ext}$) e identificar $k_{||}^{in}$, el vector de onda paralelo a la superficie en el sólido. De esta forma, se puede investigar la dispersión de la estructura de bandas electrónicas bidimensionales (2D), $E_{SS}(k_{||})$.

Para obtener la estructura de bandas electrónicas de la superficie de Cu(001) puro según una dirección en el espacio recíproco, se miden espectros de fotoemisión resuelto en ángulo en Cu(001) a diferentes ángulos de detección θ , para una dirección azimutal de emisión. Como se define en el Capítulo 2 (Figura 2.11), el ángulo de emisión θ es medido relativo al plano de la superficie y el ángulo azimutal ϕ respecto a la dirección cristalina [110] ($\phi = 0$). Las direcciones principales del cristal de Cu(001) se determinan a través de la técnica ISS y se presentaron en el Capítulo 6. En todos los experimentos se utiliza la radiación de resonancia HeI con una energía del fotón de 21.22 eV. En la Figura 7.2 se presentan las curvas de distribución de energía de los electrones eyectados desde la superficie limpia de Cu(001) en las direcciones azimutales [100] (a) y [110] (b), para diferentes ángulos polares θ . La variación del ángulo de emisión θ se realiza cada $\sim 3.5^\circ$, desde 0° hasta $\sim 63^\circ$.

Los espectros de energía en función del ángulo de emisión θ contienen toda la información necesaria para construir las curvas de dispersión, relacionando la energía de los estados del sólido con la componente paralela del vector $k_{||}$, en la dirección azimutal correspondiente ($E_{SS}(k_{||})$). Los diferentes valores del vector de onda $k_{||}$ paralelo a la superficie, a lo largo de las diferentes direcciones azimutales de la primera zona de Brillouin de superficie (SBZ), se obtienen a partir de la energía y el ángulo de emisión θ de los electrones detectados como se discute en el Capítulo 2, utilizando las expresiones (2.3.31), (2.3.6) y (2.3.7).

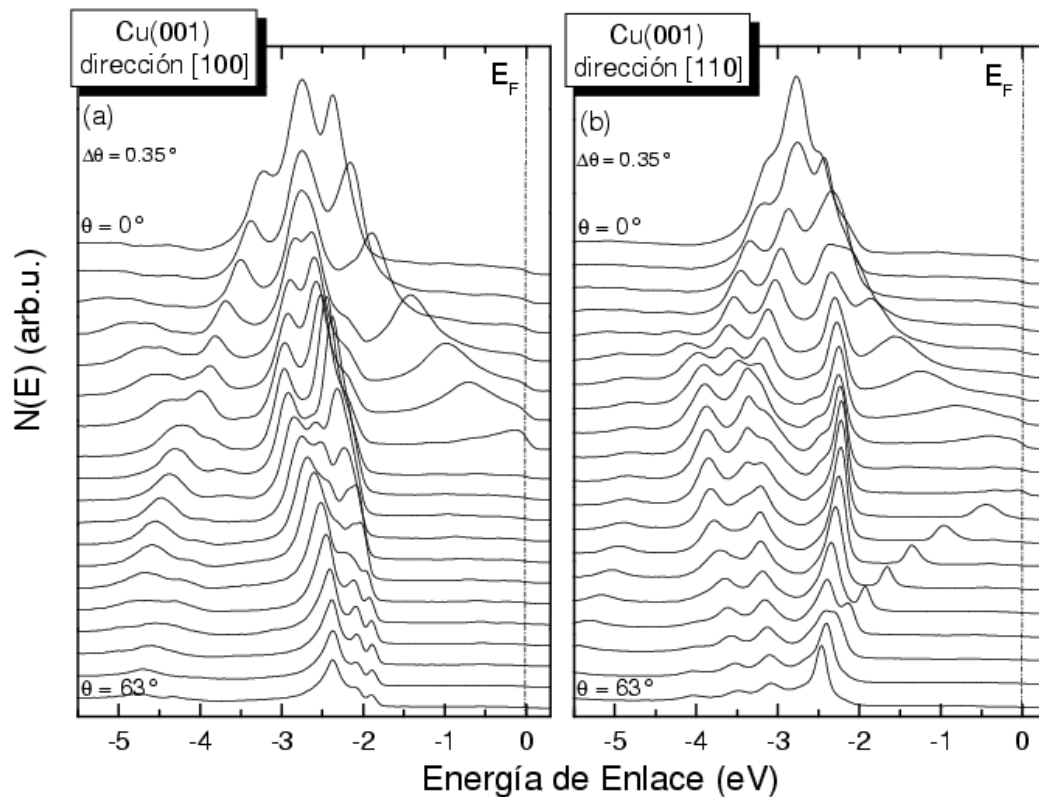


Figura 7.2: Curvas de fotoemisión UV resuelta en ángulo, medidas con una energía del fotón de 21.22 eV sobre la superficie limpia de Cu(001) a diferentes ángulos de detección, para dos direcciones azimutales, [100] (a) y [110] (b).

En la Figura 7.3 se muestran las bandas de emisión de la superficie limpia de Cu(001) obtenidas experimentalmente (Figura 7.2), a lo largo de dos direcciones de simetría particulares [100] (a) y [110] (b). En ambas direcciones azimutales, se observa una banda electrónica que alcanza el nivel de Fermi ($E_b = 0$) mostrando el carácter conductor del cristal de cobre. Los resultados obtenidos en la dirección [100] muestran un excelente acuerdo con los correspondientes adquiridos por Heimann et. al. [5] para la superficie del sustrato de Cu(001) (símbolos vacíos, Figura 7.3 (a)).

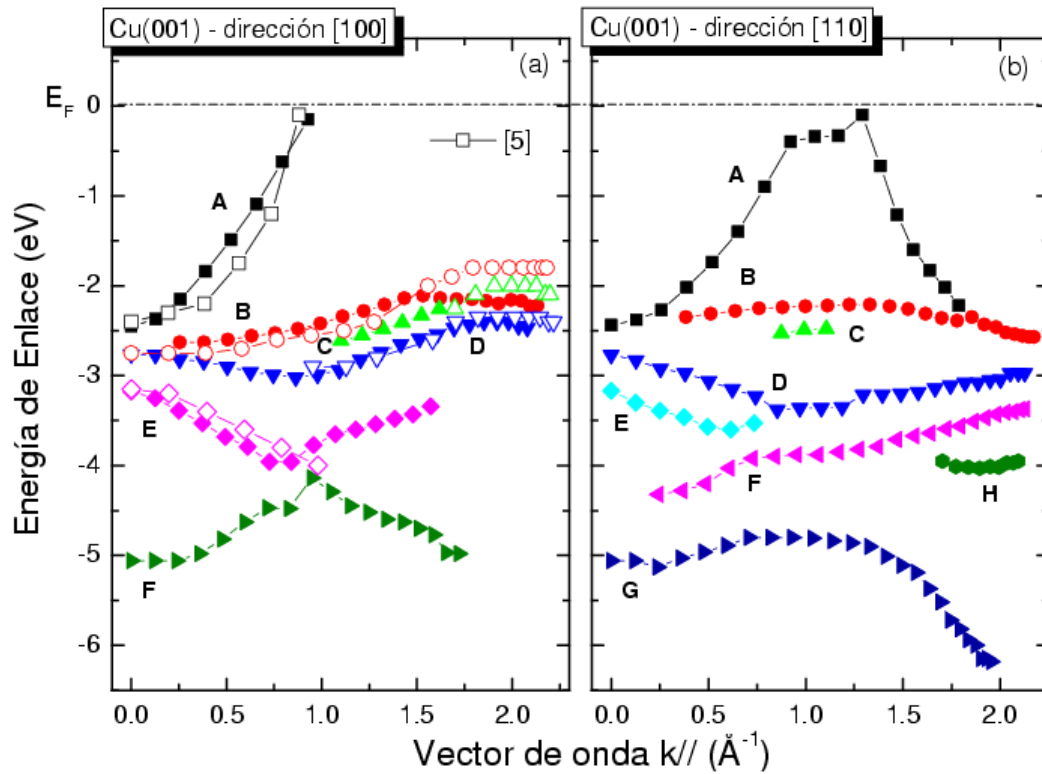


Figura 7.3: Bandas de emisión electrónica de la superficie limpia de Cu(001) a lo largo de dos direcciones azimutales, [100] (a) y [110] (b). En (a) se incluyen los resultados experimentales del trabajo de Heimann et. al. [5].

Las direcciones azimutales medidas [100] y [110], contienen las líneas de simetría Γ -X y Γ -K de la primera zona de Brillouin de volumen, respectivamente. En la Figura 7.4 se muestra el esquema de la primera zona de Brillouin de volumen de una red cúbica centrada en las caras (fcc) [7]. De aquí, se pueden relacionar las direcciones azimutales [100] y [110] de la superficie con las direcciones de alta simetría particulares dentro de la primera zona de Brillouin de volumen, Γ -X y Γ -K respectivamente.

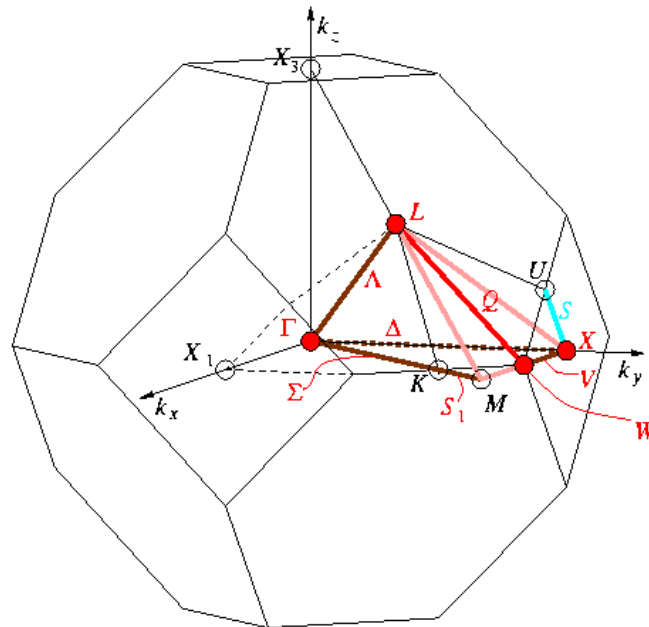


Figura 7.4: Primera zona de Brillouin de una red fcc. Se etiquetan las líneas y puntos de alta simetría [6].

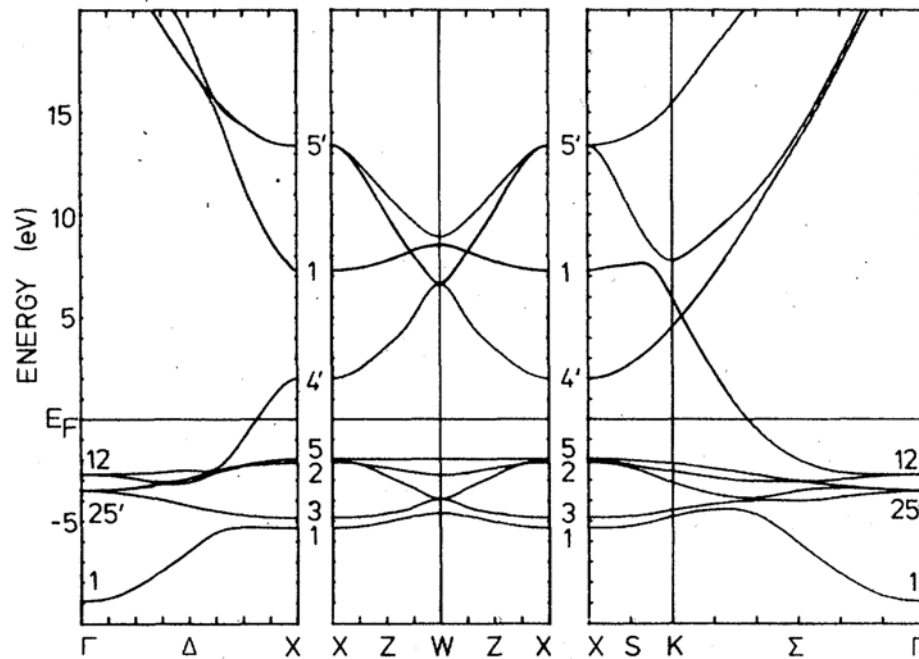


Figura 7.5: Estructura de bandas de energía calculadas del cobre bulk a lo largo de líneas de alta simetría seleccionadas [7].

En la Figura 7.5 se presenta la estructura de bandas de energía calculada del volumen de cobre (*bulk*) a lo largo de diferentes líneas de alta simetría seleccionadas [7]. Observando las estructuras de bandas calculadas en las líneas Γ -X y Γ -K, se encuentra acuerdo con las bandas de emisión electrónicas experimentales de la superficie de Cu(001) a lo largo de las direcciones azimutales [100] y [110] (Figura 7.3).

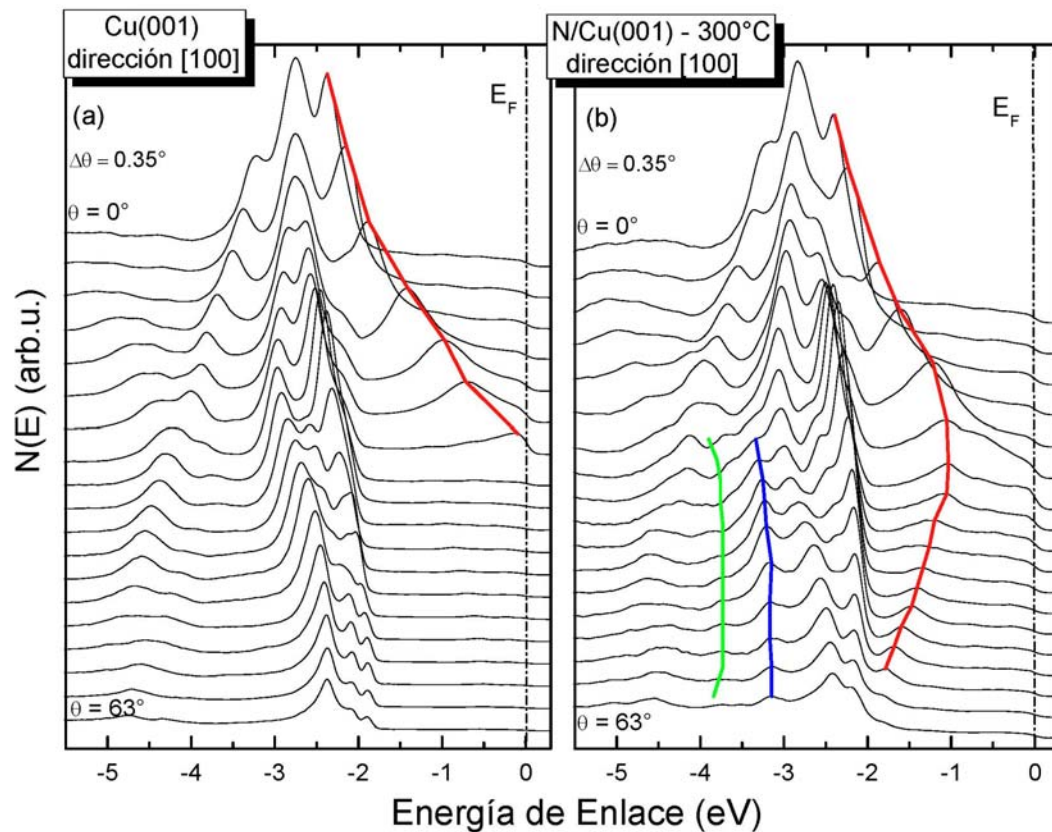


Figura 7.6: Curvas de fotoemisión UV resuelta en ángulo medidas a diferentes ángulos de detección θ en la dirección [100], con una energía del fotón de 21.22 eV. Superficie limpia de Cu(001) (a) y del sistema N/Cu(001) a 300 °C (b).

7.2.b. Estructuras de bandas del sistema N/Cu(001)

Los cambios que experimentan las curvas de distribución de energía resuelta en ángulo, cuando se expone la superficie del monocristal de Cu(001) a iones nitrógeno (N_2^+ a 500 eV), contienen información de los nuevos compuestos formados (nitruro de cobre Cu_xN). En las Figuras 7.6 (b) y 7.7 (b) se presentan las curvas de distribución de energía de los electrones eyectados desde la superficie del sistema N/Cu(001) recocida a 300 °C, para distintos ángulos de detección θ , en las direcciones [100] y [110] respectivamente. En ambas Figuras se comparan los resultados del sistema N/Cu(001) recocido con los obtenidos para la superficie de Cu(001) puro (Figuras 7.6 (a) y 7.7 (a)). Mediante líneas se señalan las variaciones más importantes, entre ambos experimentos, en las energías de enlace del máximo de algunos picos de emisión.

Siguiendo el procedimiento usual, se obtienen los valores de energía de enlace (E_b) y del vector de onda paralelo a la superficie ($k_{||}$), para determinar las estructuras de bandas electrónicas 2D ($E_{ss}(k_{||})$) del sistema N/Cu(001) recocido. En las Figuras 7.8 (b) y 7.9 (b) se muestran las bandas de emisión de los estados de la superficie del sistema N/Cu(001) recocido a 300 °C, a lo largo de las direcciones de emisión [100] y [110] respectivamente. En este caso también se comparan las bandas $E_{ss}(k_{||})$ del sistema N/Cu(001) recocido con las correspondientes obtenidas para la superficie de Cu(001) puro (Figura 7.8 (a) y 7.9 (a)).

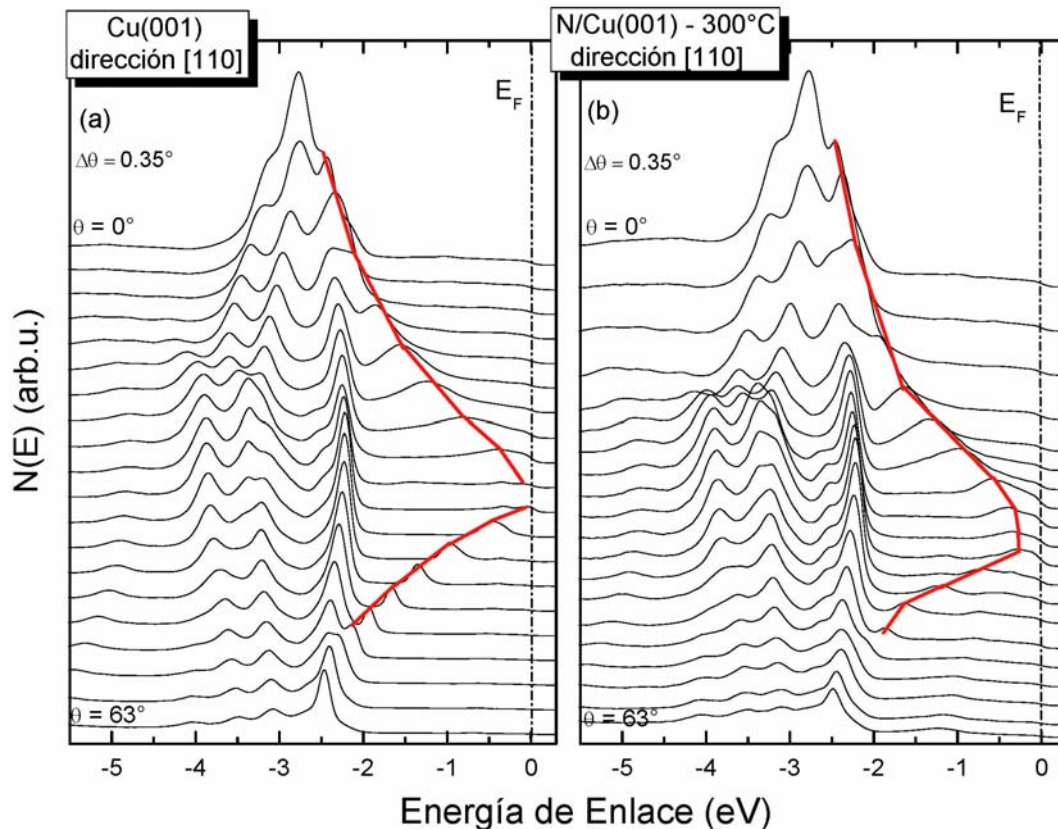


Figura 7.7: Curvas de fotoemisión UV resuelta en ángulo, medidas a diferentes ángulos de detección θ , en la dirección [110] con una energía del fotón de 21.22 eV. Superficie limpia de Cu(001) (a) y del sistema N/Cu(001) a 300 °C (b).

Como se puede apreciar en la Figura 7.8 (b), en la dirección azimutal [100], la presencia de nitrógeno en la superficie y el posterior recocido inducen el descenso en energía de enlace de la banda A más próxima al nivel de Fermi, y origina dos nuevas bandas de emisión indicadas con las letras G y H. La presencia de un *gap* (~ 1 eV) en la estructura de bandas 2D del sistema N/Cu(001) recocido a 300 °C en la dirección [100], indica la posible formación de un compuesto de N-Cu con carácter semiconductor. En la Figura 7.9 (b) también se observa un pequeño descenso de la banda indicada con la letra A. La aparición de un pequeño *gap* de ~ 0.3 eV en la estructura de bandas 2D del

sistema N/Cu(001) recocido a 300 °C en la dirección [110], también indica la transición metal-semiconductor.

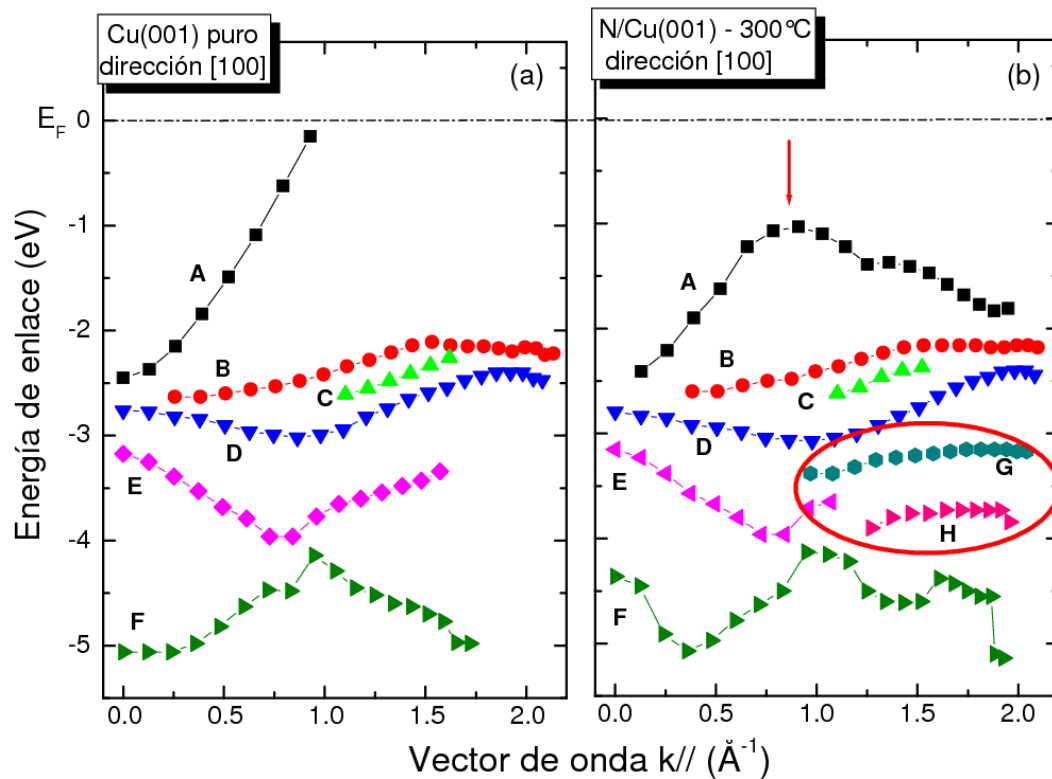


Figura 7.8: *Dispersión de las bandas de estados de superficie o volumen de la superficie limpia de Cu(001) (a) y de la superficie del sistema N/Cu(001) a 300 °C (b), a lo largo de la dirección azimutal [100].*

La forma de determinar la presencia de los picos en ARUPS, sumado a la presencia de electrones provenientes del cobre metálico subsuperficial genera algunas dudas sobre la presencia real de estos *gaps*, con mayor énfasis en la dirección azimutal [100]. Con el objetivo de confirmar la presencia de este *gap* se realizan dos nuevos experimentos. Se miden espectros de fotoemisión a un

ángulo de emisión fijo ($\theta = 23.3^\circ$ y dirección [100]), correspondiente al punto de intersección de la banda A con el nivel de Fermi, durante la implantación de nitrógeno y durante el recocido del sistema N/Cu(001) desde 150°C a 400°C . En ambos casos se analiza la variación en la energía de enlace del máximo del pico de emisión indicado con la letra A (Figuras 7.10 (a) y 7.11 (a)).

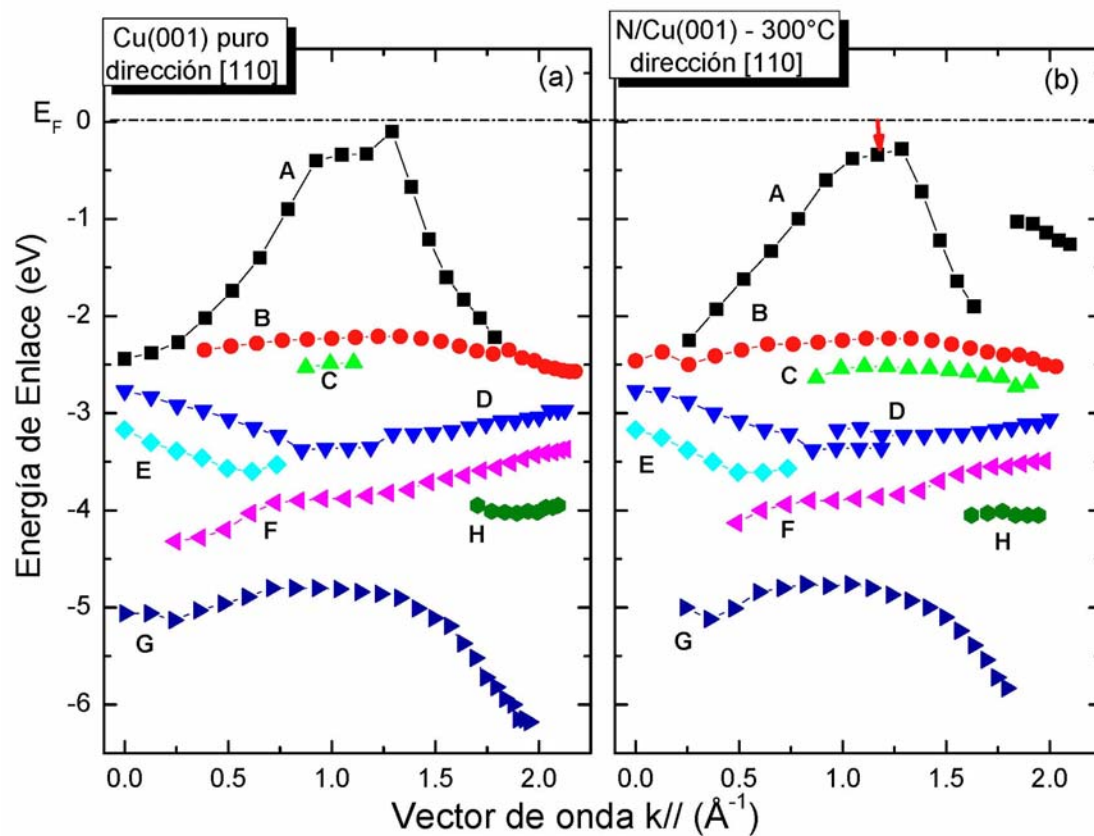


Figura 7.9: Dispersión de las bandas de estados de superficie o volumen de la superficie limpia de Cu(001) (a), y de la superficie del sistema N/Cu(001) a 300°C (b), a lo largo de la dirección azimutal [110].

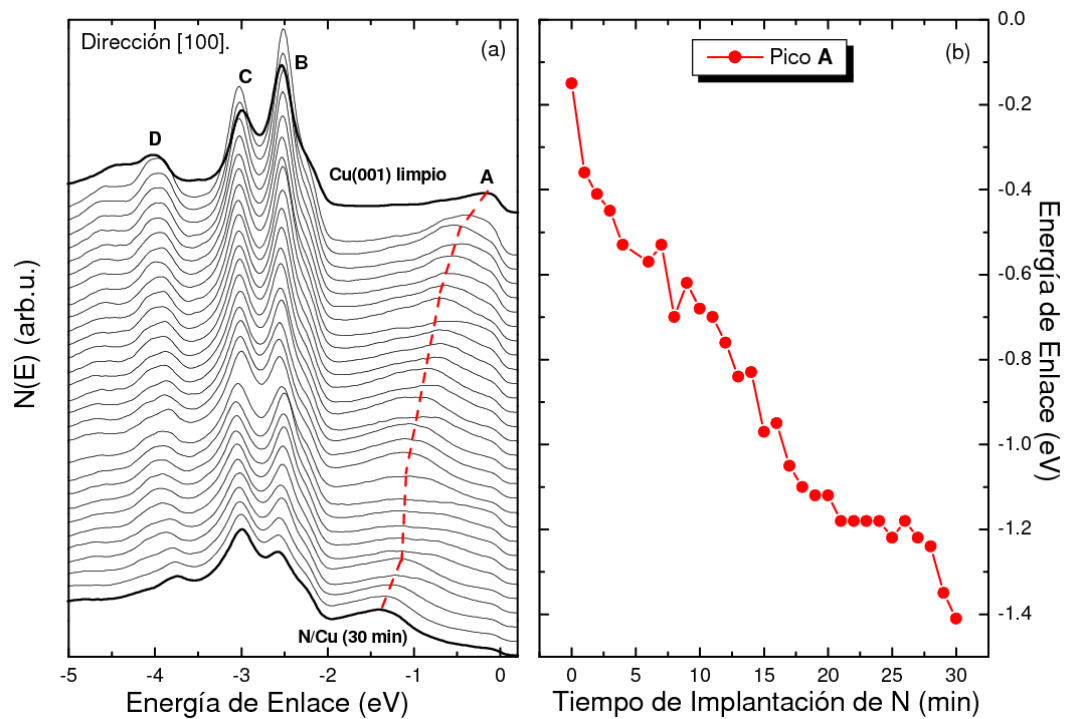


Figura 7.10: (a) Variación del espectro de fotoemisión de Cu(001) a medida que se implanta nitrógeno N_2^+ , adquirido a $\theta = 23.3^\circ$ y $\phi = 45^\circ$. (b) Variación de la BE del pico de emisión A en función del tiempo de implantación de N_2^+ .

En la Figura 7.10 (a) se muestra la variación del espectro de fotoemisión a medida que se bombardea la superficie de cobre con iones N_2^+ con 500 eV de energía primaria. En la Figura 7.10 (b) se puede apreciar la variación de la posición (BE) del pico de emisión A desde -0.15 eV a -1.41 eV, en función del tiempo de implantación. El aumento del valor absoluto de la energía de enlace de este pico de emisión, a medida que se bombardea el sustrato con iones N_2^+ , confirma la aparición de un *gap* en las estructuras de bandas electrónicas del sistema N/Cu(001) en la dirección azimutal [100] (Figura 7.8 (b)).

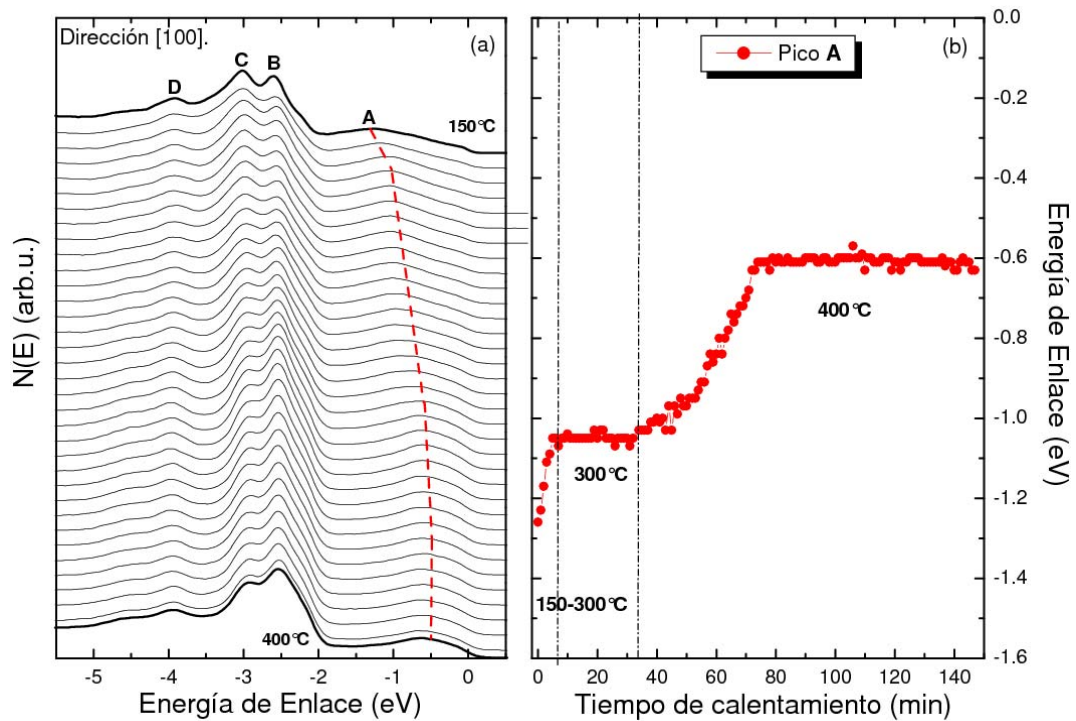


Figura 7.11: (a) Variación del espectro de fotoemisión de N/Cu(001) a medida que se calienta el sistema desde 150°C a 400°C, adquirido a $\theta = 23.3^\circ$ y $\phi = 45^\circ$. (b) Variación de la BE del pico A en función del tiempo de calentamiento.

La variación del espectro de fotoemisión cuando el sistema N/Cu(001) se calienta desde 150 °C hasta 400 °C se presenta en la Figura 7.11 (a). En la Figura 7.11 (b) se observa una disminución significativa del valor absoluto de la BE del pico A cuando se recoce el sistema desde 150 °C a 300 °C, alcanzándose un valor de equilibrio a esta temperatura. Finalmente, el valor absoluto de la BE del pico de emisión evaluado vuelve a descender cuando la temperatura de recocido se aumenta a 400 °C, para luego permanecer nuevamente constante. El valor de la energía de enlace (E_B) inicial (-0.15 eV), correspondiente a la superficie limpia de Cu(001), no se consigue en este experimento. Esto es debido a que no se alcanza la temperatura necesaria para reconstruir la superficie, la cual es mayor a 500 °C. Se puede apreciar que, en las condiciones

en las cuales se realizan los experimentos, el único pico que sufre variaciones es el pico de emisión indicado con la letra A. Estos experimentos dan soporte a la idea de la apertura de un *gap* en la estructura de bandas electrónicas 2D de la superficie analizada (Figura 7.8 (b)).

Otro punto importante detectado en el experimento de ARUPS es la aparición de dos nuevas bandas en la dirección $\Gamma - X$ ubicadas alrededor de los 3 - 4 eV (indicadas con las letras G y H, Figura 7.8 (b)). La poca dispersión en la energía de enlace de estas bandas con $k_{||}$ sugieren el estado localizado de las mismas, lo que es esperable proviniendo de la presencia de nitrógeno.

Conclusiones

Se estudian los cambios originados en la estructura electrónica del sustrato de Cu(001), debidos a la formación de un *film* de Cu_xN por implantación iónica y recocido térmico. Mediciones de XPS de la banda de valencia muestran variaciones en la banda de valencia del Cu(001). Estas variaciones pueden ser atribuidas a la aparición de estados enlazantes y anti-enlazantes del nitrógeno y a la transferencia de electrones $3d$ del cobre a estos estados. Mediante la técnica ARUPS se determina que la incorporación de nitrógeno en la matriz del cristal de Cu(001) produce una transición metal-semiconductor para las diferentes direcciones estudiadas y la aparición de estados con poca dispersión en la dirección $\Gamma - X$.

*R*referencias

- [1] G. G. Tibbetts, J. M. Burkstrand, J. C. Tracy, Phys. Rev. B, 15 (1977) 3652.
- [2] H. Lüth, "Surface and Interfaces of Solid", Editorial Springer (1993).
- [3] G. Ertl, J. Küppers, "Low energy electrons and surface chemistry", Verlag-Chemie Publishers, Weinheim (1985).
- [4] H. Ibach, H.Lüth, "Solid-State Physics", Second Edition, Editorial Springer (1996).
- [5] P. Heimann, J. Hermanson, H. Miosga, H. Neddermeyer. Phys. Rev. B, 20 (1979) 3059.
- [6] <http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-kv->
- [7] G. A. Burdick, Phys. Rev. 129 (1963) 138.

Capítulo 8

Conclusiones

Capítulo 8

Conclusiones

En este trabajo de tesis se caracteriza el proceso de formación de compuestos de N-Cu por bombardeo iónico con N_2^+ a baja energía seguido de recocido térmico, en la cara (100) del Cu. Este método de síntesis de los nitruros de cobre (Cu_3N) presenta el interés adicional de generar nano-estructuras auto-organizadas superficiales.

El análisis por espectroscopia de electrones Auger (AES) concluye que la formación del compuesto de N-Cu está gobernada por la energía de implantación y la temperatura de recocido del sustrato. La difusión de nitrógeno en Cu(001) es fuertemente dependiente de la temperatura a partir de los 200 °C. Para temperaturas mayores a 400 °C, tras un incremento inicial, la cantidad de nitrógeno disminuye y luego desaparece de la superficie. A través de la combinación de los perfiles de profundidad AES y simulaciones utilizando programas de Monte Carlo cinético (KMC) se determina que el nitrógeno difunde en forma preferencial hacia la superficie de Cu(001). El

nitruro de cobre (Cu_xN) formado se descompone por efecto de la temperatura desorbiendo el nitrógeno (N_2) sin contaminar el monocristal en volumen.

A partir de mediciones de fotoemisión de electrones excitados por rayos X (XPS) y cálculos de funcional densidad (DFT) se encuentra que el estado químico del nitrógeno cambia significativamente bajo tratamiento térmico del sustrato. La variación de la BE del estado interno N 1s, observada sin alteración de la cantidad de nitrógeno, es compatible con el intercambio electrónico N-Cu asociado con el reordenamiento de los átomos de N en la matriz de Cu(001). La variación de la BE del nivel N 1s, con la disminución de la concentración de nitrógeno, es por otra parte compatible con un cambio en el entorno químico producido por la alteración de la estequiometría del compuesto Cu_xN formado. Por el contrario, cuando la BE del nivel interno N 1s permanece constante mientras que la cantidad de N en la superficie desciende sugiere que el compuesto se descompone sin variar la estequiometría. Así, la energía de ligadura del estado interno N 1s depende no sólo de la estequiometría del compuesto Cu_xN (cantidad de nitrógeno), sino también de la distribución de nitrógeno en la matriz del cristal de Cu(001).

Mediante la técnica de espectroscopia de iones reflejados (ISS) se determina la composición elemental y la estructura atómica de la superficie, obteniéndose información sobre la posición de los átomos de las primeras capas atómicas. A través del estudio de las intensidades de los proyectiles dispersados por los átomos de Cu, mediante barridos azimutales, se determina que la superficie de cobre pierde en parte el orden cristalino superficial como consecuencia del bombardeo con N_2^+ , y que el recocido del sustrato a una temperatura de 300 °C permite obtener la reconstrucción de la superficie original. El análisis de las intensidades de los proyectiles dispersados por los

átomos de N revela una estructura del N compatible con una Cu(001)-c(2x2)N, en la cual los átomos de N se localizan en los sitios vacíos (*fourfold hollow*) del cristal de cobre. Sin embargo, no se puede descartar la posibilidad de una pequeña cantidad de N ocupando los sitios del Cu (substituyendo átomos de Cu) o los correspondientes a una estructura Cu(001)-c(1x1)N. A partir de los resultados encontrados mediante barridos de ángulo de incidencia sobre la superficie del sistema N/Cu(001), la comparación con cálculos de las regiones de sombra y bloqueo, y cálculos de DFT, se encuentra que la ubicación de los átomos de N en el nuevo compuesto formado es en el valle de la cara (001), a una altura del orden de 0.3 Å sobre el plano de la superficie de Cu(001) con una corrugación mínima descartando de esta forma modelos que implican una gran corrugación de la superficie.

Finalmente, se estudian los cambios originados en la estructura electrónica del sustrato de Cu(001) debidos a la formación de un *film* de Cu_xN por implantación iónica y recocido térmico. A partir de mediciones de XPS de la banda de valencia se encuentran variaciones que pueden ser atribuidas a la aparición de estados enlazantes y anti-enlazantes del nitrógeno con transferencia de electrones 3*d* del cobre a estos estados. Mediante la técnica de fotoemisión ultravioleta resuelta en ángulo (ARUPS) se determina que la incorporación de nitrógeno en la matriz del cristal de Cu(001) produce una transición metal-semiconductor para las diferentes direcciones azimutales estudiadas, y la aparición de estados con poca dispersión en la dirección $\Gamma - X$.

*T*rabajos Futuros

Buscando obtener nitruros de cobre, el cual presenta estructuras que no se dan en la naturaleza, es necesario ejercer un estricto control sobre la estructura atómica de dichos materiales. Esto requiere de una caracterización exhaustiva de todos los parámetros que influyen en el proceso de crecimiento. En el presente trabajo de tesis se estudiaron, mediante diferentes técnicas de análisis de superficies, tanto los diferentes parámetros que controlan los mecanismos de formación de compuestos de N-Cu (la energía de bombardeo, la temperatura y tiempo de recocido), en la cara (100) del cobre, como el estado químico, la estructura cristalina y electrónica del *film* de Cu_xN generado.

El tema no resuelto en esta tesis, que permitirá incursionar en la física de la reacción en la superficie, es el estudio por espectrometría de iones lentos por tiempo de vuelo (ISS-TOF) de la transferencia de carga N – Cu a través de la medición de la fracción de carga en colisión He-Cu/N y Li-Cu/N. La utilización de la técnica ISS-TOF requiere apoyo teórico importante, ya que es necesario relacionar los procesos de transferencia de carga en la colisión ión superficie, con los estados de carga del sustrato, determinados por su estado químico. Para ello se trabajará en el desarrollo teórico de modelos que incluyan los diferentes parámetros de interacción, estableciendo una relación entre el estado de carga del N y Cu en la superficie, con la probabilidad de neutralización en la colisión ión superficie. Así, se desarrollarán modelos de transferencia de carga en colisiones ión superficie de baja energía para poder entender los resultados

experimentales obtenidos. Es esperable que el recocido del sustrato que provoca la migración de N para formación de aglomerados, provoque alteraciones químicas de la superficie. Para el análisis de este tipo de problema se utilizarán las herramientas teóricas desarrolladas en nuestro grupo, relacionadas con modelos para describir la interacción y formalismos dependientes del tiempo basados en funciones de Green para sistemas irreversibles. Estos son temas aún no estudiados presentando los trabajos realizados hasta el presente sólo una visión parcial del problema.

Glosario

AES: *Auger Electron Spectroscopy*; espectroscopia de electrones Auger.

ARUPS: *Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*; espectroscopia de fotoemisión ultravioleta resuelta en ángulo.

BE: *Binding Energy*; energía de enlace o ligadura.

CEM: *Channel Electron Multipliers*; detector - Multiplicador de electrones.

CMA: Analizador de energías de electrones de Espejo Cilíndrico de paso simple.

d: distancia entre átomos de la superficie, en la dirección azimutal bajo análisis.

DFT: *Density Functional Theory*; teoría de funcional densidad.

DOS: *Density of States*; densidad de estados totales.

DR: *Direct Recoil*, átomos blanco emitidos de la superficie.

DRS: *Direct Recoil Spectroscopy*; espectroscopia de átomos emitidos.

EELS: *Electron Energy Loss Spectroscopy*, espectroscopia de pérdida de energía de electrones.

EIDS: *Electron Impact Desorption*; Desorción Inducida por Electrones.

ESCA: *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*; espectroscopia para análisis químico.

fcc: *face-centered cubic*; red cúbica centrada en las caras.

GGA: *Generalized Gradient Approximation*; aproximación de gradiente generalizado.

GMR: *Giant Magnetoresistance Effect*; magnetorresistencia gigante.

HSA: *Hemispherical Analyzer*; analizador de energías Hemisférico.

I: Iones.

ISS: *Ion Scattering Spectroscopy*, espectroscopia de iones dispersados.

KMC: *Kinetic Monte Carlo*; Monte Carlo cinético

L: distancia entre la muestra y el detector (longitud de vuelo).

LAPW: *Linearized Augmented Plane Wave*; método de ondas planas aumentadas linealizado.

LCAO: *Linear Combination of Atomic Orbitals*; método de combinación lineal de orbitales atómicos.

LDA: *Local Density Approximations*; aproximación de densidad local.

LEED: *Low Energy Electron Diffraction*, difracción de electrones lentos.

LEIS: *Low Energy Ion Scattering*; espectroscopia de iones lentos dispersados.

MC: monocapa o Monte Carlo según el contexto.

MCD: *Multichannel Detector*; detector multicanal.

MS: *Multiple Scattering*, pico de proyectiles que sufrieron colisiones múltiples.

N: átomos neutros.

N(E): distribución de electrones Auger en función de la energía (señal Auger).

p : parámetro de impacto del proyectil.

P(L): probabilidad de escape de los electrones sin sufrir dispersión inelástica.

P_{in} : Probabilidad de difusión preferencial hacia el interior del sólido.

P_{out} : Probabilidad de difusión preferencial hacia la superficie.

RBS: *Rutherford Backscattering*; técnica de retro-dispersión Rutherford.

SBZ: *Surface Brillouin Zone*; primera zona de Brillouin de superficie.

SEE: *Secondary Electron Emission*; Emisión de Electrones Secundarios.

SIMS: *Secondary Ion Mass Spectroscopy*, espectroscopia de masa de iones secundarios.

SR: *Surface Recoil*, átomo de la superficie dispersado primero hacia el interior de la superficie y luego, en una segunda colisión, es dispersado en la dirección del detector.

SRIM: *Stopping and Range of Ions in Matter*.

STM: *Scanning Tunneling Microscope*; Microscopia de Efecto Túnel.

T: transmisión del analizador.

TEAS: *Thermal Energy Atom Spectroscopy*; espectroscopia de átomos con energía térmica.

TOF: *Time of flight*, tiempo de vuelo.

TPD: *Temperature Programmed Desorption*; desorción térmica programada.

TRIM: *the Transport of Ions in Matter*.

UHV: *Ultra High Vacuum*, ultra-alto vacío.

UPS: *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, espectroscopia de fotoemisión ultravioleta.

V_M : potencial negativo aplicado al cilindro externo del CMA.

WORM: *Write-once Optical Recording Media*; dispositivos ópticos de grabación única.

x: longitud de penetración del ión.

XPS: *X-rays Photoelectron Spectroscopy*, espectroscopia de fotoemisión de electrones excitados por rayos X.

XPS-VB: *X-rays Photoelectron Spectroscopy-Valence Band*; XPS de la banda de valencia.

X_s, Y_s : coordenadas del cono de sombra.

ζ : ancho de la banda de valencia del sólido.

ϕ : ángulo azimutal medido sobre la superficie, formado por la dirección del haz incidente y una dirección principal del cristal.

θ : ángulo de incidencia del haz medido respecto de la superficie de la muestra.

δ : ángulo entre la dirección de incidencia del haz y la dirección del detector (ángulo de dispersión).

δ_p : Ángulo de dispersión del proyectil.

δ_B : Ángulo de dispersión del átomo blanco.

λ : camino libre medio inelástico o profundidad de escape de los fotoelectrones según el contexto.

θ_c : ángulo de incidencia crítico para que se dé la condición de enfoque.

δ_{CM} : ángulo de dispersión del proyectil en el sistema centro de masa.

Φ_M : Función trabajo de la muestra.

Φ_A : Función de trabajo del analizador

$\rho(E)$: Densidad de estados.

$k_{//}, k_{\perp}$: Vectores de onda paralelo y perpendicular del electrón emitido.

t_p, t_B : Tiempos de vuelo del proyectil y del átomo blanco.

ψ_c : Ángulo crítico de bloqueo.

ΔE : Resolución absoluta.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todos aquellos que, de una u otra manera, han contribuido a la culminación de este trabajo, brindándome su apoyo y comprensión tanto en lo profesional como en lo personal. Entre aquellos que me favorecieron con su tiempo y esfuerzo se encuentran:

El Dr. Julio Ferrón por haber dirigido esta tesis, y haberme formado en la crítica y la construcción del pensamiento y la actividad científica.

La Dra. Edith Goldberg por haberme hecho apasionar por esta rama de la ciencia y por su admirable claridad en la transmisión de sus conocimientos.

El grupo de Física de Superficies del INTEC; el Dr. Ricardo Vidal, el Dr. Mario Passeggi Jr., el Dr. Silvano Sferco, la Dra. Silvia Montoro, la Dra. Claudia Slutzky, la Dra. Evelina García y el Dr. Pablo Bolcatto, por haberme regalado parte de su tiempo y experiencia durante estos cinco años.

Mis compañeros de laboratorio y amigos, Gustavo, Marcelo, Juan Carlos y Noelia, quienes me dieron todo; por mostrarse alegre en los buenos momentos de mi vida personal y profesional, por comprenderme, ayudarme y darme ánimo en los malos momentos, acompañándome, aconsejándome y apoyándome para llegar hasta esta instancia.

Mis amigas incondicionales de la facultad, Romina B. y María de los Ángeles.

Cada una de las personas que trabaja en el INTEC, en el CERIDE, y en el Laboratorio del CENACA de la Facultad de Ingeniería Química, por haber propiciado siempre un clima de trabajo agradable.

Mis amigas del alma que adoro, Luli L., Luli G., Ceci R., Ceci M., Sole, Maga, Mada, Paz, Jose, Martita, Belén, Ceci G., Ceci P., Cintia, Romi, Nadia y Meli, quienes estuvieron siempre a mi lado con su amor.

Mis hermanos Ramiro, Lucas y Leandro, quienes amo con todo mi corazón, por bancarme toda la vida, y mis cuñadas Nati y Vale.

Finalmente, gracias a mi papá y mi mamá, quienes me brindaron su apoyo sin condicionamientos a lo largo de todo el proyecto. Los amo.