

TESIS
CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE ÁTOMOS Y MOLÉCULAS
SOBRE LA SUPERFICIE DE SILICIO:
PROPIEDADES CRISTALOGRÁFICAS Y ELECTRÓNICAS.**

Silvina Bengió

Dr. Hugo Del Luján Ascolani

DIRECTOR

Dr. Guillermo Zampieri

ASESOR CIENTÍFICO

Lic. Silvina Bengió

DOCTORANDO

Instituto Balseiro. Universidad Nacional de Cuyo
Centro Atómico Bariloche. Comisión Nacional de Energía Atómica
Octubre de 2003.

Resumen

Esta tesis está basada en estudiar las propiedades de superficie del silicio donde se han adsorbido átomos y moléculas. La estructura atómica y electrónica en dichos sistemas se estudiaron mediante experimentos de fotoemisión usando radiación sincrotrón. La caracterización cuantitativa de la estructura atómica se hizo aplicando la técnica de difracción de fotoelectrones. Esta técnica es sensible al orden local alrededor de un átomo de referencia, tiene especificidad química y especificidad atómica en distintos entornos químicos. Con esta técnica se estudiaron tres sistemas con distinto grado de complejidad, Sb/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^0$, H₂O/Si(100)2x1 y NH₃/Si(111)7x7. El Sb produce una reconstrucción $\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^0$ en la cual el sustrato no posee ninguna falla de apilamiento. En este estudio se identificó el modelo T4 como sitio de adsorción de los trímeros de Sb. En la interfaz H₂O/Si(100)2x1 se determinó no sólo la ubicación del hidroxilo HO en la superficie Si(100)2x1 sino que además pudo determinarse cómo la adsorción de esta especie modifica la asimetría del dímero de Si. La determinación estructural del sistema NH₃/Si(111)7x7 no sólo constituye la primera determinación estructural de la adsorción de esta molécula en particular, sino que es la primera determinación estructural cuantitativa experimental que se realiza sobre la superficie Si(111)7x7. En este trabajo determinamos que el N se encuentra adsorbido mayoritariamente en sitios encima de los restatomo, lo cual es consistente con que éste se halle en el fragmento NH₂. Estas determinaciones muestran la potencialidad de la técnica de difracción de fotoelectrones como herramienta de determinación estructural, en algunos casos insustituible. Los sistemas moleculares al interactuar con los sitios activos del sustrato, en general se fragmentan produciendo una superficie con orden a corto alcance. El desorden a largo alcance se produce a causa de que los fragmentos moleculares no se adsorben con una periodicidad definida, lo cual limita el uso de técnicas estándares como LEED y S-XRD. Por último, se realizó una determinación de la estructura electrónica por fotoemisión de una fase disconmensurada que forma el Ga al adsorberse sobre la superficie Si(111)7x7. En este estudio se aplicó la técnica de fotoemisión resuelta en ángulo aplicada tanto de los niveles internos como de la banda de valencia. Se exploró el diagrama de fases que forma el Ga en esta superficie en función de su cubrimiento a través de los espectros de fotoemisión de los niveles internos del Ga y del Si. Se identificaron dos estados de superficie en la banda de valencia, uno de los cuales, a través de consideraciones de simetría, lo asociamos al enlace Ga-Si.

Abstract

This thesis work has been concerned with adsorption properties of silicon surfaces. The atomic and electronic structure of molecules and atoms adsorbed on Si has been investigated by means of photoemission experiments combined with synchrotron radiation. The quantitative atomic structure determination was held applying the photoelectron diffraction technique. This technique is sensible to the local structure of a reference atomic specie and has elemental and chemical-state specificity. This approach has been applied to three quite different systems with different degrees of complexity, Sb/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$, H₂O/Si(100)2x1 and NH₃/Si(111)7x7. Our results show that Sb which forms a $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ phase produces a bulklike-terminated Si(111)1x1 substrate free of stacking faults. Regarding the atomic structure of its interface, this study strongly favours the T4-site milkstool model over the H3 one. An important aspect regarding the H₂O/Si(100)(2x1) system was establishing the limits of precision with which one can determine not only the location of the adsorbed hydroxyl (OH) species, but also the extent to which this adsorption modifies the asymmetric dimers of the clean surface to which it is bonded. On the Si(111)(7x7) surface the problem is particularly complex because there are several different potentially active sites for NH₃ adsorption and fragmentation. The application of the PhD method, however, has shown that the majority of the N atoms are on so-called 'rest atom' sites when deposited at RT. This is consistent with the N in the NH₂ chemical state. This investigation represents the first quantitative structural study of any molecular adsorbate on the complex Si(111)(7x7) surface. This atomic structures determination shows the PhD is a powerful tool for the atomic structure determination. The molecular systems interacting with the active sites of the substrate fragments producing a short-range order surface. This long-range disorder is produced by the molecular fragments adsorbed in a non-periodic way, which limits the application of standards techniques as LEED or S-XRD. It has also been performed an electronic structure study of a discommensurate phase of the Ga/Si(111) system. The electronic structure of this system was studied through core-levels and valence-band photoemission. The phase diagram as a function of Ga deposition dose was investigated by means of Ga and Si core-level photoemission. In the valence band, two surface states were found, one of which through symmetry considerations is associated with the Ga-Si bond.

Índice General

1	Propiedades de superficie del silicio	1
1.1	Introducción	1
1.2	Propiedades de la superficie limpia de Si	3
1.2.1	Descripción de la superficie Si(100)2x1	6
1.2.2	Descripción de la superficie Si(111)7x7	9
1.3	Reactividad de la superficie de silicio	14
1.4	Sistemas abordados y herramientas de análisis	15
2	Espectroscopías de fotoelectrones	17
2.1	Introducción	17
2.2	Fotoemisión de niveles internos	18
2.3	Difracción de fotoelectrones	21
2.3.1	Intensidad de fotoelectrones emitidos. Aproximación de onda plana	23
2.3.2	Técnica de difracción de fotoelectrones	27
2.3.3	La técnica de difracción de fotoelectrones en contexto con otras técnicas estructurales	34
2.4	Fotoemisión de la banda de valencia	36
2.4.1	Modelo de tres pasos	36
3	Instrumentación y mediciones	39
3.1	Introducción	39
3.2	Equipamiento	39
3.3	Experimento de fotoemisión resuelto en ángulo	41
4	Determinación de la estructura atómica de la superficie Si(111) pasivada con Sb por difracción de fotoelectrones	45
4.1	Introducción	45
4.2	Experimento	47
4.3	Análisis y resultados	50
4.3.1	Secuencia de apilamiento del sustrato	50
4.3.2	Determinación cuantitativa de la estructura atómica	53

4.4	Discusión	59
4.5	Conclusiones	61
5	Determinación estructural del radical OH sobre Si(100)2x1 por difracción de fotoelectrones	63
5.1	Introducción	63
5.2	Experimento	64
5.3	Resultados	67
5.3.1	Holografía	67
5.3.2	Determinación cuantitativa de la estructura atómica	69
5.4	Discusión	71
5.5	Conclusiones	76
6	Determinación estructural de NH₃ sobre Si(111)7x7 por difracción de fotoelectrones	77
6.1	Introducción	77
6.2	Experimento	79
6.3	Métodos de inversión directa	81
6.4	Determinación estructural	82
6.4.1	Modelos de restatomo	84
6.4.2	Modelo de ad-átomos	85
6.5	Discusión	91
6.6	Conclusiones	93
7	Estudio de la estructura electrónica del sistema Ga/Si(111) por fotoemisión	95
7.1	Introducción	95
7.2	Experimento	98
7.3	Análisis y resultados	98
7.3.1	Secuencia de fases variando la dosis depositada	98
7.3.2	Banda de valencia de la fase γ	103
7.4	Discusión y conclusiones	115
7.4.1	Estructura electrónica de niveles internos	115
7.4.2	Estructura electrónica de la banda de valencia	116
	Conclusiones	117
	Abreviaturas	119

Capítulo 1

Propiedades de superficie del silicio

1.1 Introducción

Hay un creciente interés en conocer las propiedades de superficie del silicio debido a que juegan un rol fundamental en diversos procesos. Este interés se debe principalmente a dos razones. Una es la de comprender los mecanismos involucrados en los procesos fundamentales de la interacción de átomos y moléculas con la superficie de Si, y la otra es la aplicación del silicio como elemento predominante en el desarrollo de la industria de fabricación de dispositivos microelectrónicos. La adsorción de átomos y moléculas modifican la estructura atómica y electrónica de la superficie de silicio confiriéndole determinadas propiedades. La oxidación y la nitridación son procesos que han sido muy estudiados en esta superficie debido a la necesidad de producir interfaces semiconductor-aislante de extremadamente alta calidad. Los enlaces no saturados y defectos en esta interfaz generan estados en el gap, y lo que se busca es controlar las propiedades electrónicas minimizando estos defectos. Una manera de lograr interfaces semiconductor-aislante abruptas y de alta calidad es a través de la oxidación mojada que consiste en oxidar el sustrato evaporando moléculas de agua que por tratamientos térmicos se incorporan al sustrato.

La superficie de Si posee sitios activos muy localizados como los enlaces no saturados los cuales generan estados de superficie que acumulan carga. La pasivación con átomos reduce su reactividad y le confiere determinadas propiedades electrónicas, como la disminución o remoción de estados superficiales. Los procesos de pasivación al producir interfaces abruptas con escasa reactividad permiten en algunos casos crecer metales sobre dicha interfaz con una difusión controlada.

El estudio de las reacciones químicas de átomos y moléculas con la superficie de Si es de invaluable ayuda para comprender los mecanismos de interacción entre ambos sistemas. Dada la estrecha relación entre los orbitales moleculares y los enlaces covalentes del silicio, en el sentido que ambos son localizados y direccionales, permite establecer analogías entre ambos sistemas. Un área muy promisoría en el futuro desarrollo de la industria del silicio es la de funcionalizar su superficie con moléculas orgánicas. La química orgánica estudia sistemas formados fundamentalmente por C, el cual también presenta una

estructura tetragonal en su fase de diamante. Una diferencia fundamental entre el Si, el Ge y el C, es que este último puede además presentarse en forma de moléculas orgánicas debido a su capacidad de formar enlaces π . El entendimiento tanto de sistemas moleculares orgánicos como de superficies semiconductoras con un mismo criterio es el punto de partida para combinar estos dos sistemas, haciendo uso de las potencialidades de cada uno. Actualmente está emergiendo una incipiente área de desarrollo de dispositivos basados en semiconductores que son funcionalizados con sistemas moleculares orgánicos cuyos grupos terminales responden a distintos estímulos biológicos o químicos. La adsorción de estos sistemas moleculares a una interfaz semiconductora puede conferirle determinadas propiedades tales como lubricación, respuesta óptica, biocompatibilidad y servir como sensor químico. Y al estar este sistema acoplado a un sistema semiconductor de silicio, se dispone de todas las capacidades de la microelectrónica, tales como amplificación, procesado y almacenamiento de la señal [1].

Todas estas aplicaciones revelan la importancia de conocer las propiedades de la superficie del silicio y de los mecanismos de interacción con sistemas de interés. En esta tesis presentamos un estudio cuantitativo de la estructura tanto atómica como electrónica de diversos sistemas donde la superficie de silicio ha sido adsorbida con átomos y moléculas. Los sistemas abordados pueden ser clasificados a grosso modo en ordenados y con orden a corto alcance o desordenados. Los sistemas ordenados se caracterizan por poseer una periodicidad superficial definida, generalmente conmensurada con la del sustrato, constituyendo un sólido cristalino bidimensional. El adsorbato le confiere al sistema propiedades electrónicas que surgen de la periodicidad superficial como las relaciones de dispersión de los estados de superficie de la banda de valencia. Estos sistemas constituyen fases estables a la dosis depositada, y se preparan elevando la temperatura del sustrato, lo cual remueve la reconstrucción del sustrato limpio y le confiere propiedades atómicas y electrónicas bien definidas. Los sistemas ordenados que abordaremos en esta tesis son Sb/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30⁰ ($\sqrt{3}$ de aquí en más) y Ga/Si(111) γ . El Sb es un buen pasivante y su fase $\sqrt{3}$ más estable está compuesta por trímeros. Dicha fase está conmensurada con el sustrato, ie., su periodicidad está directamente correlacionada con la del sustrato. En el segundo caso, la fase γ que hemos caracterizado es una de las fases disconmensuradas del Ga sobre Si(111). El Ga, al igual que el Sb, forma la fase $\sqrt{3}$ pero con 1/3 de monocapa, y la fase esencialmente está formada por adatomos. Cuando la dosis aumenta se forma esta fase en cuestión. En el sistema Sb/Si(111) determinamos la estructura atómica del sistema por difracción de fotoelectrones. La misma ya había sido determinada en la literatura, aunque no en forma completa como la que presentamos en esta tesis. Este estudio nos permitió conocer la técnica de difracción de fotoelectrones en profundidad y aplicarla en sus distintos regímenes de trabajo en un completo estudio de la estructura atómica del sustrato y del adsorbato de este sistema. También determinamos la estructura electrónica del sistema Ga/Si(111) γ mediante un estudio de la banda de valencia y de niveles internos por fotoemisión. El estudio y caracterización de la estructura electrónica de esta fase se ha realizado por primera vez en este trabajo.

Por otro lado están los sistemas con orden a corto alcance o desordenados. Los sistemas moleculares al interaccionar con los sitios activos del sustrato, en general se fragmentan produciendo una superficie

con orden a corto alcance. El desorden a largo alcance se produce a causa de que los fragmentos moleculares no se adsorben con una periodicidad definida en el sustrato monocristalino. En estos sistemas estamos interesados en indagar los procesos de reacción de átomos y moléculas en la superficie reconstruida. Aquí ya no interesa estudiar las propiedades electrónicas asociadas a un orden global como en el caso de los sistemas ordenados, sino localmente cuales son los mecanismos de interacción durante una reacción química superficial. Este proceso es dinámico, y uno puede ir "tomando fotos" en estadios estables. La superficie por esta razón, no se prepara a altas temperaturas, sino que uno busca ir viendo el proceso paso a paso. Los sistemas desordenados abordados son H₂O sobre Si(100)2x1 y NH₃ sobre Si(111)7x7. En ambos casos determinamos en forma cuantitativa la estructura atómica del estadio inicial de adsorción por difracción de fotoelectrones. El conocer la estructura atómica es de invaluable ayuda para indagar sobre los mecanismos de interacción entre la molécula y la superficie de Si y sobre la estructura electrónica local de dicha superficie. Una vez conocida la estructura atómica en los estadios estables de adsorción, para interpretar los procesos dinámicos durante la reacción los cálculos teóricos son de invaluable ayuda, ya que permiten modelarlos continuamente. Los resultados obtenidos son innovadores y al ser estudios experimentales cuantitativos representan un aporte genuino al entendimiento de tales procesos.

Para la mejor comprensión de los resultados aquí presentados, describiremos a continuación la superficie de silicio, sus propiedades atómicas y electrónicas. En el siguiente capítulo se presentarán las técnicas utilizadas en esta caracterización, y en los sucesivos capítulos se presentarán los sistemas abordados.

1.2 Propiedades de la superficie limpia de Si

Los semiconductores son un claro ejemplo donde se evidencia la fuerte correlación que existe entre la estructura electrónica y atómica. El silicio es un sólido covalente que cristaliza en una red cúbica de diamante. Su estructura electrónica puede diagramarse en forma simplificada como se describe en la fig.1.1, donde iremos considerando en forma progresiva su formación. A partir de los orbitales atómicos 3s²3p² de la banda de valencia de un átomo de Si, se forman los orbitales híbridos sp³. Estos cuatro orbitales están orientados en forma tetraédrica alrededor de cada átomo como se muestra en la fig.1.2, albergan un electrón cada uno y tienen la misma energía. Aquí se evidencia la estrecha relación entre estructura cristalina y electrónica, el hecho que cualquier par de enlaces estén separados por 109.5° los hace equivalentes energéticamente, y esto se logra mediante un proceso de hibridización que consiste en combinar linealmente los orbitales atómicos como se muestra en la ec. 1.1

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\ \phi_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\ \phi_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)\end{aligned}$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \quad (1.1)$$

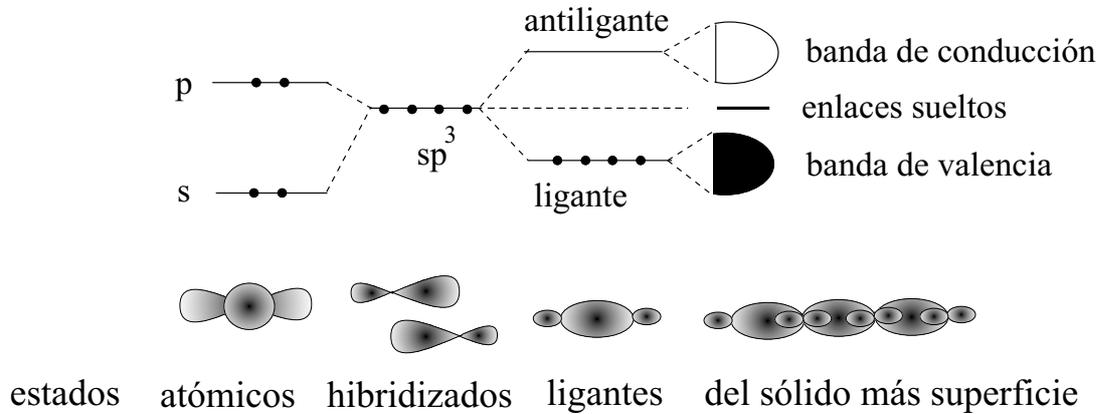


Figura 1.1: Diagrama de la estructura electrónica del diamante. En el panel superior se muestra la evolución de los niveles energéticos desde los estados atómicos hasta formar una banda en el sólido, junto a los estados generados por la presencia de la superficie. En el panel inferior están esquematizados los distintos estados electrónicos.

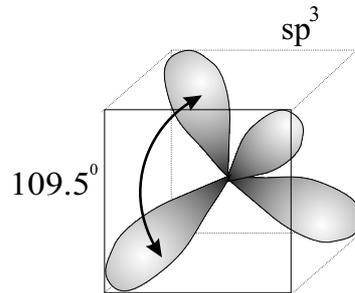


Figura 1.2: Geometría de la hibridación tipo sp^3 generada a partir de combinaciones lineales de los orbitales atómicos de la banda de valencia del Si

Los orbitales híbridos sp^3 se forman debido a que la fuerza de su enlace es mayor que la de un orbital s o p por separado, lo cual le confiere una mayor estabilidad al sólido. Cuando acercamos dos átomos con sus orbitales híbridos enfrentados, éstos se superponen dando origen a un desdoblamiento energético de dichos niveles en estados ligantes y antiligantes. Los estados ligantes constituyen los enlaces covalente entre dos átomos. Los estados ligantes y antiligantes se deslocalizan en una cadena de átomos, lo cual es extensivo al volumen, y se ensanchan formando las bandas de valencia y de conducción respectivamente. Cada banda exhibe máximos y mínimos que poseen caracteres bien diferenciados, el mínimo representa un estado más ligante y el máximo uno menos ligante. Notar que entre las bandas hay un gap que en

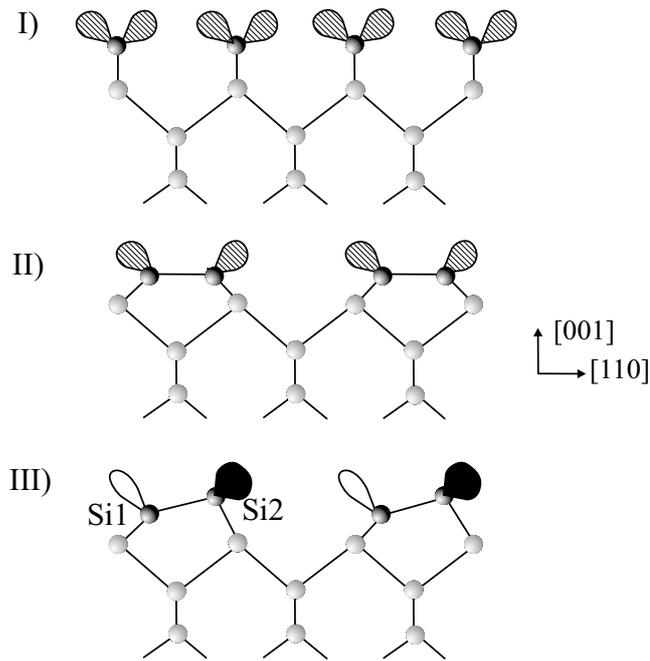
el caso del Si es de 1.14 eV. En él pueden crearse estados dopando el material, es decir sustituyendo átomos de Si por otros elementos, lo cual permite modificar sus propiedades electrónicas.

”Dios creó al volumen y el diablo creó la superficie...” Cuando se crea una superficie se cortan enlaces que quedan no saturados hacia el vacío, perdiéndose la simetría translacional en el eje perpendicular a la superficie. La presencia de estos enlaces sueltos no saturados será la principal responsable de producir las reconstrucciones, ya que energéticamente es muy desfavorable la presencia de carga localizada en una pequeña región. Las reconstrucciones tenderán a disminuir la energía asociada a los enlaces sueltos, lo cual se logra disminuyendo su número como modificando el carácter de los mismos mediante diversos mecanismos. En este contexto definimos carácter como la morfología del orbital que lo origina. En el caso del Si los enlaces se forman a partir de orbitales tipo s y p , que en la superficie pueden permanecer como orbitales s y p o hibridizarse en los orbitales sp^2 y sp^3 . Una manera de reducir el número de enlaces sueltos es saturándolos con algún reacomodamiento atómico, como pueden ser la dimerización o la presencia de adatomos. Entre los principales mecanismos para modificar el carácter de los enlaces no saturados podemos mencionar las distorsiones de Jahn-Teller, que son distorsiones cristalinas acompañadas por cambios de hibridización de los orbitales involucrados, que inducen a transferencias de carga entre los enlaces sueltos de manera de reducir su energía electrónica. Hay algunas reconstrucciones que permiten la deslocalización del electrón, lo cual también constituye un mecanismo para disminuir su energía cinética.

Podemos hacer un análisis cualitativo del cambio en la estructura electrónica respecto del volumen al crearse la superficie, si pensamos por un momento que la superficie no se reconstruye, quedando estos enlaces sueltos no saturados. Cuando los enlaces superficiales se cortan, éstos dejan de solaparse con sus vecinos y la energía del orbital híbrido sp^3 remanente queda en el gap entre las bandas de valencia y conducción (fig.1.1). Estos estados están confinados a la superficie ya que no poseen las condiciones de propagación dentro del sólido. Si la superficie se reconstruye los estados asociados a estos enlaces se modifican mediante diversos mecanismos para reducir su energía, y serán los responsables de conferirle a la superficie distintas propiedades eléctricas, ya sean de un metal o de un semiconductor. Además de los estados superficiales asociados a los enlaces sueltos se generan estados superficiales asociados a enlaces más profundos que reflejan la tensión cristalina que se genera al crearse la superficie. Dada la estrecha relación entre las propiedades electrónicas y atómicas en los semiconductores, la estructura de bandas de los estados superficiales brindan información de la estructura atómica y viceversa.

En la sección siguiente se analizarán las reconstrucciones de las superficies limpias Si(100)2x1 y Si(111)7x7. En cada caso se describirán los procesos de reducción de la energía electrónica de los enlaces sueltos y se indagará la estructura electrónica de los estados superficiales en relación con la estructura atómica. Estas caras del Si son las más estudiadas en la literatura, y sobre las cuales se realizarán los trabajos desarrollados en esta tesis.

a) vista lateral



b) vista de frente

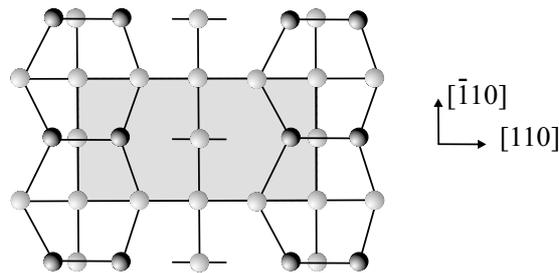


Figura 1.3: Diagrama de la estructura atómica de la superficie Si(100)2x1. En el panel a) se muestra una vista lateral de la superficie sin reconstruir (I), de la superficie dimerizada (II) y de los dímeros asimétricos (III), y en el panel inferior se muestra una vista de frente con la celda unidad 2x1 señalada en oscuro.

1.2.1 Descripción de la superficie Si(100)2x1

La reconstrucción Si(100)2x1 es un claro ejemplo donde se evidencian los mecanismos de reducción de la energía asociada a los enlaces sueltos. Cada átomo de la superficie Si(100) no reconstruida está ligado a otros dos átomos hacia dentro de la superficie y posee dos enlaces sueltos hacia el vacío como se muestra en la fig.1.3(a). En esta superficie inicialmente se observó una reconstrucción con una periodicidad 2x1 según estudios de LEED [2, 3] y en imágenes con STM [4, 5] (panel superior de la

fig.1.4). Como recalcamos en la sección anterior, las reconstrucciones se inducen principalmente para reducir el número de enlaces sueltos. En esta superficie esto se logra mediante la dimerización de dos átomos superficiales a lo largo de cadenas como se muestra en la fig.1.3(b), con lo cual en número de enlaces sueltos se reduce a la mitad.

Posteriormente R. Wolkow en un estudio de STM [6] observó a bajas temperaturas una reconstrucción $c(4 \times 2)$ que está compuesta por dímeros asimétricos alternados a lo largo de cadenas. En el panel inferior de la fig.1.4 se muestra un aumento de la fase $c(4 \times 2)$ respecto del panel superior. El motivo principal de esta reconstrucción a bajas temperaturas es la interacción dipolar entre dímeros asimétricos adyacentes, además que ésta permite una mayor relajación de la tensión cristalina del sustrato. La asimetrización de los dímeros se produce por un reacomodamiento atómico en el cual esencialmente uno de los Si del dímero está más bajo a la vez que el otro está más alto, como se muestra en la fig.1.3c. Esta distorsión atómica produce una rehibridización de los enlaces asociados a los silicios del dímero. El Si1 tiene asociado tres enlaces hacia abajo con carácter más tipo sp^2 [7] y un enlace suelto tipo p . Igualmente el Si2 tiene asociado tres enlaces hacia abajo con carácter más tipo p y un enlace suelto más tipo s , es decir sus orbitales atómicos se deshibridizan. Mediante este mecanismo se le confiere a los enlaces no saturados del dímero del silicio distintos caracteres, el que se encuentra en el silicio más bajo del dímero Si1 tiene más carácter p , mientras que el que se encuentra en el silicio más arriba Si2 tiene más carácter s , lo cual induce a que éste orbital se llene con el electrón remanente del Si1. Aquí observamos la estrecha relación entre estructura atómica y electrónica, la asimetría de los dímeros modificó el carácter de los enlaces sueltos remanentes reduciendo su energía electrónica.

Un aspecto relevante de esta reconstrucción fue determinar si los dímeros resultantes a temperatura ambiente son paralelos a la superficie o asimétricos. Numerosos estudios abordaron esta estructura para dilucidar esta cuestión. Existe un consenso en que a temperatura ambiente los dímeros están oscilando, y a bajas temperaturas estas oscilaciones se suprimen y los dímeros asimétricos se ordenan orientándose en forma alternada con una periodicidad $c(4 \times 2)$. En las imágenes de STM los dímeros aparecen simétricos debido a que éstos oscilan entre dos posiciones asimétricas por efectos térmicos, y en el tiempo de muestreo de una imagen de STM se promedian las imágenes durante dichas oscilaciones. No queda del todo claro si la temperatura de transición orden-desorden es más baja aún que la empleada en este estudio (120^0K), o si la fase $c(4 \times 2)$ solo puede observarse con STM en presencia de defectos. En este estudio se comprobó que si bien los defectos juegan un importante rol durante esta transición, no son los generadores de la reconstrucción $c(4 \times 2)$ como solía pensarse, sino que en su presencia los dímeros asimétricos quedan estables con una orientación definida y no oscilan.

El desorden a largo alcance de los dímeros asimétricos a temperatura ambiente fue una de las causas que complicaron la determinación estructural en esta superficie, ya que muchas de las técnicas estructurales de superficie requieren orden a largo alcance, no siendo el caso de la técnica de difracción de fotoelectrones, que es sensible al orden local alrededor del emisor. La asimetría de los dímeros así como la asignación de una de las componentes superficiales de fotoemisión se confirmaron con un posterior estudio de difracción de fotoelectrones [8]. Éste se aplicó a la componente de menor energía

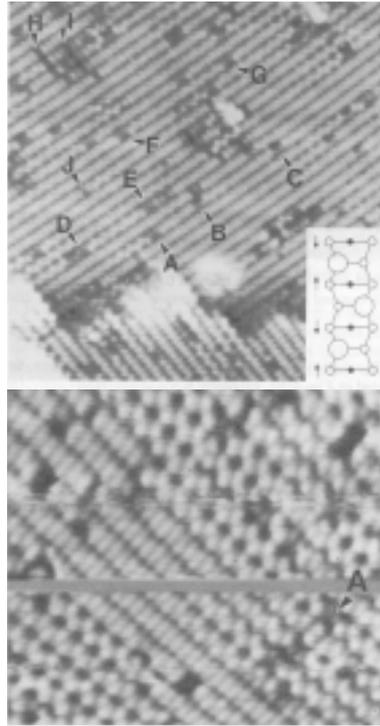


Figura 1.4: Imagen topográfica de los estados llenos en la superficie Si(100) en la reconstrucción 2×1 a temperatura ambiente el panel superior, y en la reconstrucción $c(4 \times 2)$ a bajas temperaturas en el panel inferior. De R. Wolkow[6]

de ligadura del nivel Si 2p, ya que puede resolverse muy bien del resto del pico de fotoemisión, y reveló corresponder al Si de arriba en el dímero, quedando de esta manera confirmada la presencia de dímeros asimétricos en esta reconstrucción a temperatura ambiente. La distancia entre los átomos del dímero ρ_{12} encontrada en dicho trabajo fue de 2.25 \AA y el ángulo relativo a la superficie θ_{12} fue de 19° . Los resultados experimentales actuales concuerdan en que la superficie limpia de Si(100) está compuesta de dímeros asimétricos con $\theta_{12} = (17 \pm 3)^\circ$, mientras que hay algunas discrepancias mayores en cuanto a la distancia de enlace ρ_{12} , debido principalmente a que muchas de las técnicas utilizadas como LEED [9, 10] y SXRD [11] están basadas en orden a largo alcance, mientras que en la superficie 2×1 instantáneamente las orientaciones de los dímeros no guardan relación entre sí por estar desordenadas por efectos térmicos. Este inconveniente no existe en la técnica de difracción de fotoelectrones, ya que es una técnica sensible sólo al orden local en el entorno al emisor o átomo de referencia y no se basan en orden a largo alcance. Numerosos estudios teóricos abordaron esta superficie, y los cálculos basados en la minimización de la energía total coinciden en que los dímeros simétricos son inestables y que se logra una reducción en la energía total cuando éstos son asimétricos [12, 13]. La estructura así obtenida concuerda en gran medida con los resultados experimentales.

La transferencia de carga entre los átomos del dímero se ve reflejada en los estados de superficie

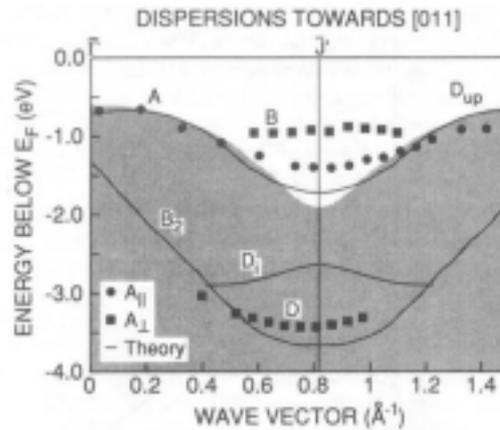


Figura 1.5: Relación de dispersión de los estados de superficie en un esquema de bandas de volumen proyectadas de la reconstrucción Si(100)2x1. De Johansson et al.[14]

asociados a estos orbitales. Los estados de superficie, como mencionamos anteriormente, están asociados a enlaces alterados por la presencia de la superficie, entre los que se cuentan los enlaces no saturados y los enlaces hacia abajo del Si1 y Si2 en este caso. En la fig.1.5 se muestran los estados de superficie llenos del Si(100) en la reconstrucción 2x1. Los dímeros asimétricos tienen asociado enlaces sueltos, uno de los cuales está lleno y el otro vacío, confiriéndole a esta superficie un carácter semiconductor. Observemos que el estado de superficie A está asociado al orbital del Si de arriba en el dímero (Si2), y D a los enlaces hacia abajo de dichos átomos. La naturaleza del estado B todavía no ha sido resuelta, y además no se observaron los estados asociados a los dímeros Di.

1.2.2 Descripción de la superficie Si(111)7x7

La reconstrucción más estable del Si(111) tiene una periodicidad 7x7, es decir involucra 49 celdas unidades del Si sin reconstruir. Un reacomodamiento de tal magnitud es todavía favorable de realizar. Esta reconstrucción fue identificada por Takayanagi et al. [16] en un estudio de difracción de electrones por transmisión y se conoce con el nombre de DAS, *Dimer Adatom Stacking fault model*, porque esencialmente el modelo propuesto consta de dímeros, adatomos y una falla del apilamiento en una de las mitades de la celda unidad. En la fig.1.6 está representada esta reconstrucción esquemáticamente, en el panel superior hay una vista de frente y en el inferior una vista lateral de un corte a lo largo de la diagonal mayor de la celda unidad de la 7x7. La celda unidad está demarcada en línea de puntos, y dentro de ella podemos identificar que en una de las unidades triangulares, la izquierda en la fig.1.6, hay una falla de apilamiento en la última bicapa del sustrato, lo cual puede verse claramente en el panel inferior. Esta falla de apilamiento permite que haya dímeros en las paredes de la celda unidad, lo cual, según Vanderbilt [17] es el motivo fundamental de esta reconstrucción. Por último, se observa la presencia de 12 adatomos (en gris), 6 en la unidad triangular con falla de apilamiento (F) y 6 en la unidad sin falla de apilamiento (NF). Los adatomos se ordenan en sitios T4 en una reconstrucción 2x2,

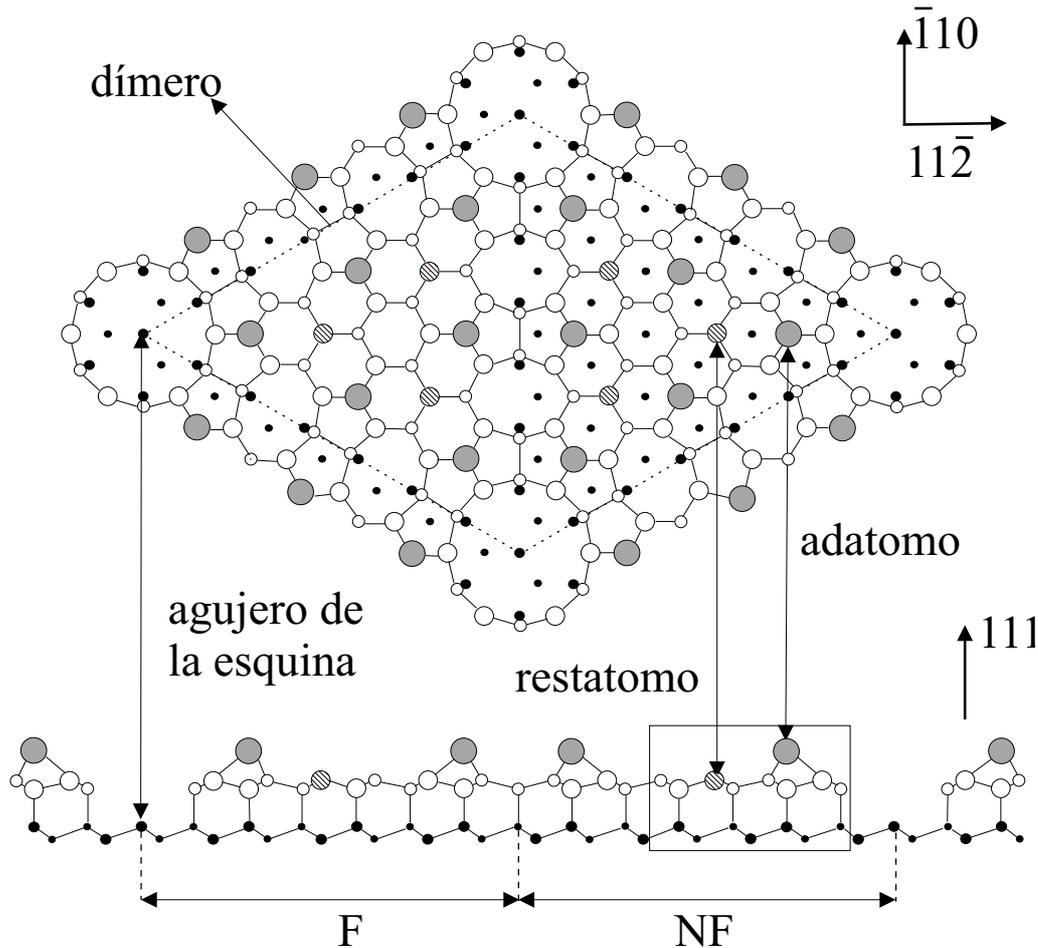


Figura 1.6: Diagrama detallado de la estructura atómica de la superficie Si(111)7x7. En el panel superior se muestra una vista de frente donde se demarca la celda unidad en línea de puntos. En el panel inferior se muestra una vista lateral de un corte a lo largo de la diagonal mayor de la celda unidad 7x7, allí pueden verse que el tamaño de los átomos disminuye a medida que éstos se alejan del plano de corte.

con lo cual reduce el número de enlaces sueltos de 3 a 1 por cada adatomo, y quedan 6 enlaces sueltos remanentes en sitios restatomos (rayados). Además, en la celda unidad hay un agujero en la esquina con un enlace no saturado. En conclusión, la celda unidad está formada por 19 enlaces no saturados, 12 en los adatomos, 6 en los restatomos y uno en el agujero de la esquina. Esta reconstrucción permitió reducir el número de enlaces no saturados de 49 en la superficie 1x1 a 19 en la reconstrucción 7x7. La presencia de la falla de apilamiento redujo el número de enlaces no saturados en 6 y los adatomos en 24. Cabe mencionar que esta reconstrucción involucra grandes distorsiones en los enlaces hasta capas muy profundas, hasta la quinta capa a partir de los adatomos, según se reveló en el estudio de LEED, y ello contribuye a un aumento en la energía elástica. Estas distorsiones producen cambios de hibridación

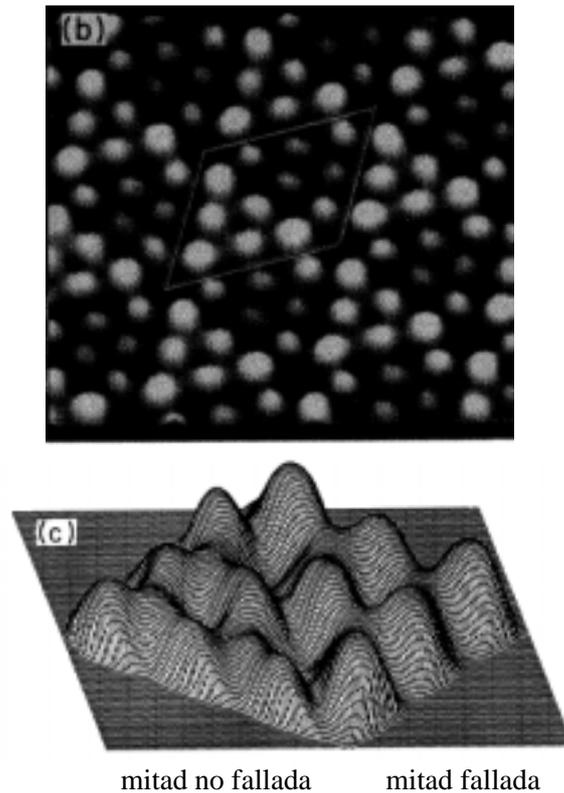


Figura 1.7: Imagen topográfica de STM de la superficie Si(111)7x7 de los estados ocupados. En el panel superior la imagen se obtuvo con la punta a un potencial de -1.5 V y en el panel inferior a -3 V. Observar que en el panel superior es evidente la asimetría generada en los estados por la falla de apilamiento en la celda unidad y entre los adatomos centrales y de las esquinas. En el panel inferior los restatomos se distinguen claramente. De Avouris et al.[15]

que modifican el carácter de los enlaces sueltos ocasionando transferencias de cargas entre los sitios activos con el objeto de reducir su energía electrónica. Este mecanismo de transferencia de carga entre adatomos y resatomos es propio de las reconstrucciones 2x2 [18].

Este modelo fue confirmado por un estudio de LEED [19] y da cuenta de las 12 protrusiones observadas en estudios de STM [20]. En la fig. 1.7 se muestra una imagen topográfica de los estados ocupados de esta reconstrucción. En el panel superior se observan la presencia de los 12 adatomos en la celda unidad, en los cuales es notoria la asimetría generada por la falla de apilamiento y entre los adatomos centrales y de las esquinas. En el panel inferior, además de los adatomos, pueden verse claramente la presencia de los restatomos.

En esta reconstrucción resulta favorable llevar a cabo un gran reacomodamiento atómico para disminuir la energía electrónica en el balance energético. Este balance es muy delicado, y depende del "tamaño atómico" y de "las características del enlace". A modo ilustrativo de las reconstrucciones de

la cara (111) de elementos del grupo IV podemos mencionar que en la reconstrucción del diamante 2×1 la presencia de adatomos no es favorable puesto que los enlaces son muy fuertes y la distorsión atómica generada no es compensada por la ganancia electrónica. El mecanismo de reducción de la energía electrónica en este caso es la deslocalización del electrón a lo largo de cadenas en las cuales participan los enlaces π . Contrariamente, en la reconstrucción $c(2 \times 8)$ del Ge la presencia de adatomos es decisiva, ya que además de reducir el número de enlaces sueltos, permite una transferencia completa de carga entre adatomos y restatomos. Los restatomos en esta reconstrucción se desplazan hacia arriba y sus enlaces tienden a deshibridizarse en orbitales atómicos s y p . Los orbitales hacia abajo son más tipo p , el ángulo entre ellos disminuyen, las distancias de enlace aumentan, y el enlace suelto adquiere un carácter más tipo s permitiendo de esa manera albergar a dos electrones. En el Si, si bien hay adatomos en la reconstrucción, estos no son el leit motiv de la reconstrucción. Es un caso intermedio en el cual hay varios elementos que determinan su formación. La falla de apilamiento en una de las mitades de la celda unidad permite la formación de dímeros en sus paredes, los cuales son altamente favorables puesto que no solo reducen el número de enlaces sueltos, sino que su formación produce una ganancia de energía elástica de la red [17]. Cabe descartar que introducir una falla de apilamiento en el sustrato no es muy costoso energéticamente (40 meV . por átomo [21]) y por tal razón es un mecanismo que puede darse en el Si con relativa facilidad siempre y cuando favorezca algún proceso de reducción de la energía del sistema, como en este caso que permite la formación de dímeros. La reconstrucción 7×7 es el resultado de un delicado balance energético, como se deduce de las pequeñas diferencias en las ganancias energéticas entre las distintas reconstrucciones posibles (2×1 , $c(2 \times 8)$, 7×7) [22].

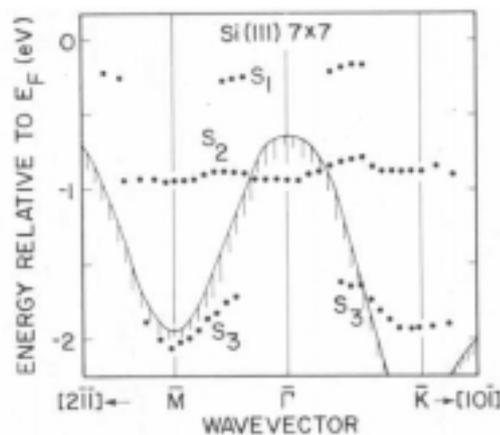


Figura 1.8: Relación de dispersión de los estados de superficie en un esquema de bandas de volumen proyectadas de la reconstrucción Si(111)7x7. De Martenson et al.[23]

En la fig.1.8 se muestran los estados superficiales del Si(111) en la reconstrucción 7×7 [23]. Mediante espectroscopía por efecto túnel (STS) con gran resolución espacial pudo resolverse el origen de estos estados [15]. En el panel inferior de la fig.1.9 se muestran los espectros túneles para distintas posiciones atómicas, que básicamente es una medida de la densidad de estados para diferentes energías respecto del

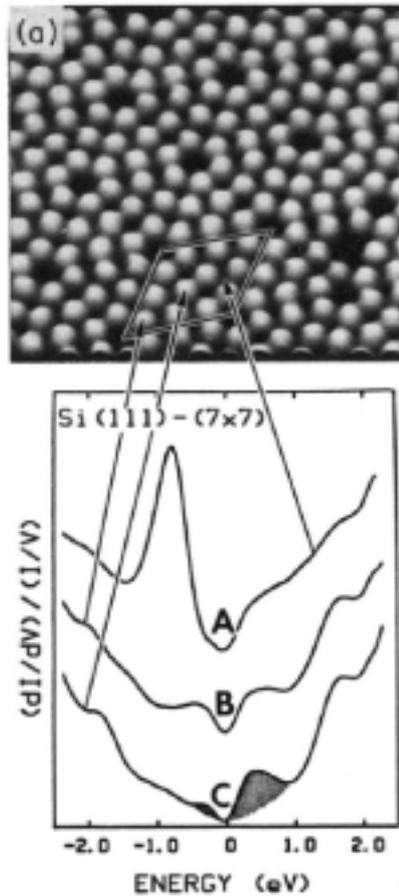


Figura 1.9: Imagen topográfica de los estados desocupados en la superficie Si(111)7x7 en el panel superior y espectros túneles en distintas posiciones atómicas en el panel inferior. La curva A corresponde al espectro túnel sobre un restatomo, B sobre un adatomo de la esquina y en C sobre un adatomo central. Energías negativas indican estados ocupados y las positivas estados vacíos. De Avouris et al.[15]

nivel de Fermi en dichas posiciones. Como en este caso los estados son poco dispersivos las asignaciones de los estados superficiales de la fig.1.8 con los sitios de la red es directa. El estado S2 completamente lleno no dispersivo está asociado a los restatomos y el estado S1 está asociado a los adatomos. A pesar de estar muy cerca del nivel de Fermi, S1 no le confiere a la superficie un carácter metálico. El estado dispersivo S3 está asociado a los átomos a los cuales están unido los adatomos, denominados genéricamente como *backadatomos*.

Como vimos anteriormente, en esta reconstrucción hay 19 enlaces no saturados, logrado con un acomodamiento atómico. Además, hay un acomodamiento electrónico que permite bajar más aún la energía electrónica. Entre los átomos con enlaces no saturados hay una transferencia de carga, lo cual le confiere a los mismos distintas reactividades y caracteres. Los 6 enlaces no saturados de los restatomos y del agujero de la esquina llenan sus orbitales con electrones que provienen de los 12

adatomos, con lo cual restan 5 electrones para ser repartidos en los 12 adatomos, que corresponde a casi un cuarto de llenado de cada orbital. Estos 5 electrones serían los responsables de conferirle a esta superficie un carácter metálico en un esquema de estructura de bandas. Estudios de fotoemisión de la banda de valencia muestran que hay intensidad proveniente del nivel de Fermi, lo cual le conferiría a esta superficie un carácter metálico [24]. Trabajos teóricos avalan la interpretación que esta superficie es metálica debido a la interacción entre los enlaces asociados a los adatomos a través de los dímeros, cuyos estados pueblan en nivel de Fermi [25]. Pero en este caso, según Himpsel et al. [26] hay fuertes efectos de correlación entre los electrones que hacen pensar que en realidad es un aislante de Mott. Esta transición metal-semiconductor se debe a que la repulsión coulombiana entre electrones es mayor que el ancho de banda, estando este último asociado al grado de solapamiento de los orbitales de los adatomos. Notar que en este caso, este solapamiento involucra tres saltos intermedios de los electrones, ya que los adatomos no son contiguos en esta estructura, lo cual daría crédito a esta postura.

1.3 Reactividad de la superficie de silicio

En esta tesis se abordaron varios sistemas formados a partir de una superficie limpia de silicio donde se han adsorbido átomos y moléculas. Los enlaces sueltos de las superficies limpias Si(100)2x1 y Si(111)7x7 determinan los sitios activos durante la adsorción de distintas especies químicas. La reactividad de estos sitios depende de varios factores, siendo los más influyentes la densidad electrónica local cerca del nivel de Fermi y la distancia entre los enlaces sueltos en el caso de adsorción de moléculas. El carácter de los enlaces sueltos determinará si una molécula se fragmenta o no y en qué sitios se adsorberán dichos fragmentos. En la superficie Si(100)2x1 hay dos enlaces sueltos por celda unidad asociados a los átomos del dímero. La asimetría de los dímeros torna a estos enlaces inequivalentes desde el punto de vista electrónico y atómico, lo cual influye de manera decisiva en la reactividad química de esta superficie. Este punto se discutirá en más detalle en el capítulo 5 donde trataremos de la adsorción de moléculas de agua sobre esta superficie.

En la superficie de Si(111)7x7 hay enlaces sueltos en sitios con distintos caracteres, como los resatomos, los adatomos centrales y de las esquinas, que a su vez son diferentes en cada mitad de la celda unidad. La inhomogeneidad electrónica y estructural que introducen los enlaces sueltos asociados a los pares adatomos-restatomos controlará la reacción superficial durante la adsorción de la molécula. En el capítulo 6 trataremos la adsorción de la molécula de amoníaco sobre esta superficie, y se describirá la interacción en más detalle.

La reactividad superficial controlada por los enlaces sueltos puede ser analizada estableciendo analogías con sistemas moleculares dada la estrecha relación que hay entre los orbitales moleculares y los enlaces sueltos de la superficie de silicio. Ambos son enlaces direccionados y localizados. El entendimiento tanto de sistemas moleculares y de superficies semiconductoras con un mismo criterio es el punto de partida para combinar estos dos sistemas, haciendo uso de las potencialidades de cada uno.

1.4 Sistemas abordados y herramientas de análisis

Las propiedades cristalográficas y electrónicas de superficies semiconductoras juegan un rol fundamental en procesos de catálisis, oxidación, nitrificación, pasivación y funcionalización de la misma. El conocimiento de la estructura superficial es comúnmente considerada como el primer paso hacia el entendimiento de los procesos que en ella se generan. El grado de complejidad de la estructura atómica de los sistemas que pueden abordarse es muy amplio. Desde saber cuál es el sitio de adsorción de un átomo a sistemas más complejos como pueden ser las moléculas, donde el número de variables estructurales se incrementa ostensiblemente. Además, las celdas unidades pueden ser muy grandes, lo cual origina que haya varios sitios de adsorción. Uno al conocer el estadio inicial de adsorción de un sistema, puede indagar sobre los mecanismos de la reacción, y así poder modificarlos y controlarlos. Cabe destacar que los cálculos teóricos constituyen un gran aporte al describir los caminos durante una reacción. En esta dirección de entender los mecanismos involucrados en las reacciones, es que presentamos la estructura atómica de los estadios iniciales de adsorción de los sistemas moleculares $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)2 \times 1$ y $\text{NH}_3/\text{Si}(111)7 \times 7$. Además, se presenta la estructura atómica de un sistema pasivado $\text{Sb}/\text{Si}(111)$ en la fase $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{R}30^\circ$. El Sb es un metal muy utilizado en relación al Si, es usado como dopante tipo n , es un buen pasivante y exhibe propiedades surfactantes durante el crecimiento epitaxial de varios sistemas.

La distribución de energías cinéticas de electrones fotoemitidos de un sólido es la ventana experimental primaria para indagar las propiedades electrónicas de una superficie. La misma constituye una imagen de la densidad de estados electrónicos ocupados distorsionada por la probabilidad de fotoemisión de dichos estados. Se caracterizó la estructura electrónica de una fase disconmensurada del sistema $\text{Ga}/\text{Si}(111)$ a través de medir la relación de dispersión de los estados electrónicos de la banda de valencia y la evolución de los niveles internos tanto del adsorbato como del sustrato con la dosis depositada.

Los sistemas abordados han sido caracterizados cuantitativamente por primera vez con técnicas de alta precisión que requieren el uso de radiación sincrotrón (RS). La caracterización superficial tanto atómica como electrónica se llevó a cabo combinando la técnica de fotomisión resuelta en ángulo con RS. La estructura atómica se dilucidó a través de la técnica de difracción de fotoelectrones (PhD), que da información del entorno atómico a un átomo de referencia. Ésta técnica tiene especificidad atómica y química a dicho átomo de referencia, ie, uno puede discriminar la estructura atómica del mismo elemento químico ubicado en distintos entornos químicos. La estructura electrónica se abordó mediante las espectroscopías de fotoemisión de rayos X de alta resolución (XPS) y de radiación ultravioleta resuelta en ángulo (ARUPS). La primera discrimina entre distintos entornos químicos a través de los corrimientos químicos y la segunda determina la estructura electrónica de la superficie. Se dedicará el capítulo siguiente para dar una breve descripción de las técnicas de XPS y ARUPS ya que son más estándares, y se describirá en mayor detalle la técnica de difracción de fotoelectrones ya que es una técnica no estandar.

Capítulo 2

Espectroscopías de fotoelectrones

2.1 Introducción

La espectroscopía de fotoelectrones hace uso del efecto fotoeléctrico para obtener información sobre la estructura de los niveles electrónicos de distintos materiales. En términos generales un experimento de fotoemisión de electrones consiste en irradiar la muestra con un haz monocromático de fotones y medir la distribución en energías cinéticas de los electrones emitidos, los fotoelectrones.

Existen numerosas técnicas experimentales basadas en la espectroscopía de fotoelectrones. Una de las más aplicadas es la técnica de XPS (X-Ray Photoemission Spectroscopy) mediante la cual se obtiene información a partir de los niveles electrónicos internos de los elementos que componen la muestra. El rango de energías de ligadura de los niveles internos determina que se utilicen fotones en el rango de los rayos X. La espectroscopía de fotoemisión de niveles internos da información de la composición química y de los distintos entornos químicos de un mismo elemento a través de evaluar los corrimientos químicos. La técnica de difracción de fotoelectrones está basada en un aspecto específico del fenómeno de fotoemisión. Los picos de fotoemisión presentan efectos de difracción que permiten determinar la estructura atómica alrededor de un emisor.

En forma complementaria, la técnica de UPS (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) se concentra en los estados electrónicos de la banda de valencia. Se utiliza para ello fotones en el rango de radiación ultravioleta (10-50 eV.) debido a que la sección eficaz de fotoemisión de la banda de valencia es apreciable sólo en este régimen de radiación.

Las técnicas basadas en la espectroscopía de fotoelectrones son técnicas sensibles sólo a una región de la muestra próxima a la superficie (10~20Å), razón por la cual es una buena herramienta para estudiar las propiedades de superficie. Esta característica está determinada por el camino libre medio inelástico de los electrones en un sólido [27].

A continuación se describirán las herramientas de trabajo recién mencionadas para llevar a cabo la caracterización de la estructura electrónica y atómica de los sistemas abordados.

2.2 Fotoemisión de niveles internos

El proceso de fotoemisión de un nivel interno de un átomo consta básicamente en que un electrón de un nivel interno sea emitido cuando un fotón de rayos X excita dicho átomo. Un fotón con energía incidente $h\nu$ arranca un electrón del átomo, sobreponiéndose a su energía de ligadura E_l y a la función trabajo del material Φ en caso de tratarse de un sólido. La energía restante puede medirse analizando la energía cinética del electrón E_{cin} . Este proceso está esquematizado en la fig. 2.1 y el balance energético se describe por la ec. 2.1.

$$h\nu = E_l + E_{cin} + \Phi \quad (2.1)$$

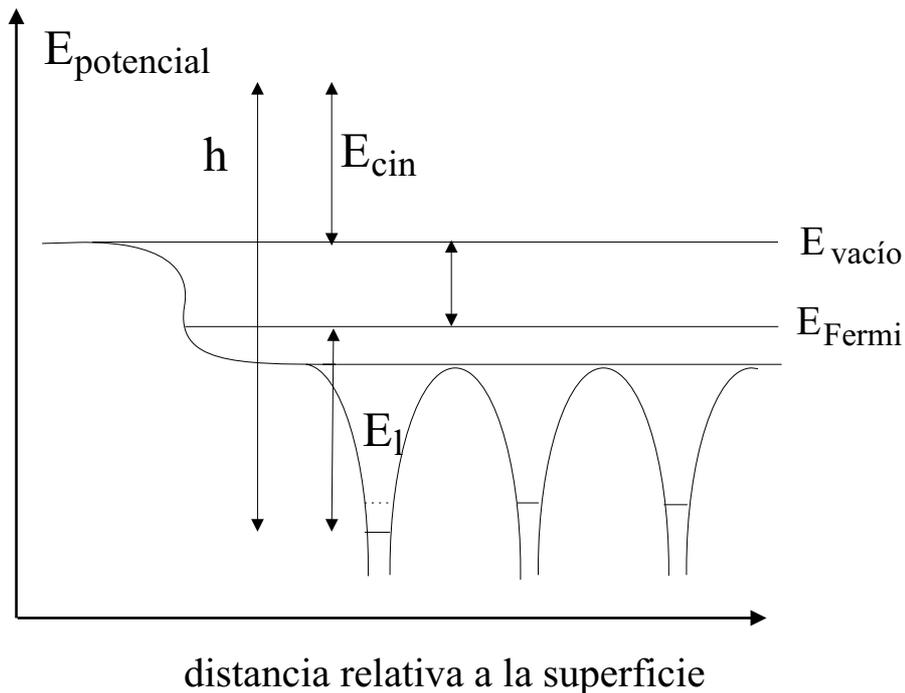


Figura 2.1: Diagrama del proceso de fotoemisión de un nivel interno donde se muestra el potencial de una superficie en función de la distancia a la misma. Un fotón excita un nivel interno con una energía de ligadura E_l a un nivel del continuo con una energía cinética E_{cin}

Cuando uno busca relacionar la energía de ligadura E_l que es lo que se mide con la energía ε_{nl} del autoestado de Hartree-Fock asociado al orbital nl , surgen correcciones que normalmente se denominan de estado final. Estas se derivan en el teorema de Koopman [28] y se describen a continuación.

En un átomo, el balance energético durante el proceso de fotoemisión es como sigue.

$$h\nu + E_N = E_{cin} + E_{N-1}(nl) \quad (2.2)$$

Siendo E_N la energía total del átomo con N electrones en el estado fundamental y E_{N-1} la del ión en el estado excitado con un agujero en el nivel nl . En un modelo de electrón independiente como lo es el de Hartree-Fock, podemos descomponer las energías del ión y del átomo de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} E_N &= E_N^{HF} - E_{corr}^N \\ E_{N-1} &= E_{N-1}^{HF} - E_{corr}^{N-1} \end{aligned} \quad (2.3)$$

donde E^{HF} son las energías de Hartree-Fock, y E_{corr} son las correcciones por correlación de los electrones. Además, para relacionar ε_{nl} con las energías de Hartree-Fock de los sistemas con N y $(N-1)$ electrones, podemos pensar a E_{N-1}^{HF} de la siguiente manera:

$$E_{N-1}^{HF} = E_{N-1}^{HF}(cong) - E_{relaj}(nl) \quad (2.4)$$

donde $E_{N-1}^{HF}(cong)$ es la energía del sistema con $(N-1)$ electrones "congelados", como si no vieses el agujero en el orbital nl y $E_{relaj}(nl)$ es la energía relajada por el sistema electrónico con $(N-1)$ electrones en presencia del agujero.

Combinando las ecuaciones 2.1-2.2 y descartando la función trabajo por tratarse de un caso atómico podemos derivar la primera igualdad de la ec. 2.5, y con las ecuaciones 2.3-2.4 las restantes igualdades.

$$\begin{aligned} E_l &= E_{N-1} - E_N \\ &= (E_{N-1}^{HF}(cong) - E_N^{HF}) - E_{relaj}(nl) - (E_{corr}^N - E_{corr}^{N-1}) \\ &= \varepsilon_{nl} - E_{relaj}(nl) - \Delta E_{corr} \end{aligned} \quad (2.5)$$

En el 90% de los casos los términos de relajación y correlación son pequeños, y por lo tanto la energía de ligadura E_l determinada en un experimento de XPS resulta una buena aproximación para ε_{nl} . Cuando estos términos no son despreciables su contribución se atribuye a "efectos de estado final".

$$E_l \approx \varepsilon_{nl} \quad (2.6)$$

La técnica de fotoemisión de niveles internos no sólo distingue entre diferentes elementos químicos sino además entre átomos de un mismo elemento que se encuentran inmersos en entornos químicos diferentes a través del fenómeno de los corrimientos químicos. Cuando un átomo dona electrones por estar rodeado por un entorno químico con una electronegatividad mayor, sus niveles electrónicos quedan más ligados por estar menos apantallados por los orbitales de los electrones que no están. Por el contrario, si ese mismo átomo atrae electrones por estar rodeado por un entorno químico con una electronegatividad menor, sus niveles electrónicos quedarán menos ligados por estar apantallados por estos electrones extras.

En la superficie se generan transferencias de cargas entre los átomos de un mismo elemento que se encuentra en sitios inequivalentes de la red cristalina como un mecanismo de reducir la energía electrónica, y por consiguiente el pico de fotoemisión de dicho elemento tendrá distintas componentes. Un

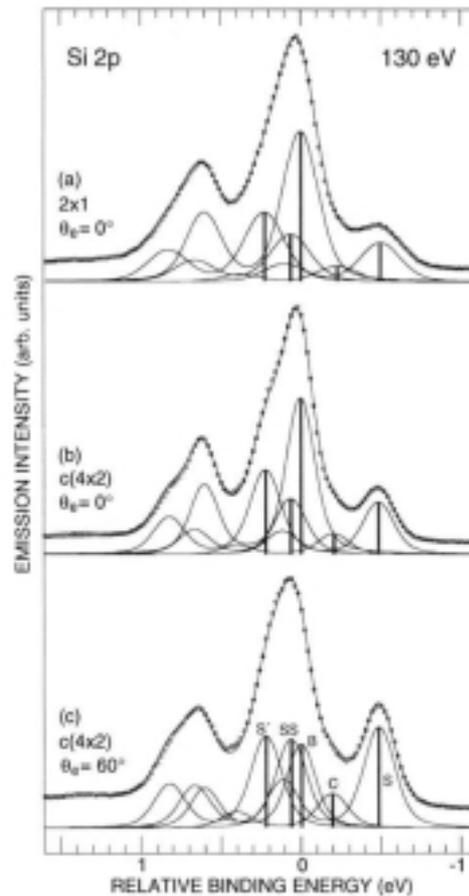


Figura 2.2: Descomposición del espectro de fotoemisión del nivel Si-2p en la cara (100) correspondiente a la reconstrucción 2x1 en el panel (a) y a la reconstrucción c(4x2) en los paneles (b) y (c). Estos espectros se tomaron con una energía del fotón incidente de 130 eV. Los espectros (a) y (b) se tomaron a emisión normal, mientras que el (c) a 60°. De Urbergh et al. [29]

nivel atómico puede tener distintas componentes de fotoemisión a raíz de procesos de transferencia de carga como por efectos de estado final. Si despreciamos estos últimos se puede relacionar directamente los corrimientos químicos observados en los picos de fotoemisión de niveles internos con transferencia de cargas. Como ejemplo ilustrativo de la aplicación de la técnica de XPS al caso de superficies, discutimos a continuación un espectro de fotoemisión del nivel interno Si-2p de la superficie Si(100)2x1. En un detallado estudio de fotoemisión de alta resolución aplicado a dicho nivel [29, 30] se identificaron las distintas componentes superficiales. En la fig.2.2 a) se muestra esta descomposición para la reconstrucción 2x1 a temperatura ambiente y a emisión normal, y en b) y c) la reconstrucción c(4x2) a bajas temperaturas a emisión normal y a 60° de la normal respectivamente. Observar que a emisión normal en ambas fases están presentes las mismas componentes de fotoemisión. Además de la componente de Si de volumen (B), tanto en la fase 2x1 como en la fase a bajas temperaturas c(4x2) hay otras tres

componentes mayoritarias, a saber S', SS y S. La componente S' se asignó a la segunda capa de Si, y las componentes S y SS se asignaron a los silicios que están arriba y abajo en el dímero, respectivamente. Estas asignaciones están en completo acuerdo con argumentos de transferencia de carga siempre y cuando en el proceso de fotoemisión no haya efectos de estado final. Es decir, el silicio que está arriba del dímero tiene mayor carga, con lo cual sus niveles internos están menos ligados por estar más apantallados. Por razones análogas, el silicio que está abajo del dímero al tener menos carga, sus niveles internos están más ligados por estar menos apantallados. Independientemente de si las asignaciones de las componentes sean las correctas por efectos de estado final, el hecho que no haya cambios en la decomposición del pico de fotoemisión en las fases 2x1 y c(4x2) indica que no hay cambios en los entornos locales de los átomos de Si, lo cual constituye una fuerte evidencia de que se trata de una transición orden-desorden de los dímeros asimétricos.

Observar que en este caso el experimento se llevó a cabo con radiación sincrotrón, lo cual permite sintonizar la energía del fotón incidente para que la energía cinética del fotoelectrón sea sensible a la superficie. La energía del fotón incidente fue de 130 eV, y la energía cinética de los electrones de 30 eV, para la cual el camino libre medio es de $\approx 5\text{\AA}$, lo que garantiza una excelente sensibilidad a la superficie. Además, los efectos de superficie pueden aumentarse midiendo a ángulos lejanos a la normal a la superficie, como es notorio en el espectro del panel (c) tomado a 60° respecto del (b) tomado a emisión normal en la fig.2.2. Cabe destacar que estos espectros son de alta resolución, lo cual implica que tanto la línea de radiación como los sistemas de detección tienen una resolución suficiente que permite discriminar los corrimientos químicos observados. Por último, notar que la resolución espectral puede aumentarse al medir a bajas temperaturas debido a que se suprimen las oscilaciones térmicas, y por consiguiente las excitaciones de los modos de fonones. Esto se traduce en que los anchos de los picos de fotoemisión son mayores a temperatura ambiente (panel (a) de la fig.2.2) que a bajas temperaturas (panel (b) de la fig.2.2).

A continuación presentamos una técnica que está basada en efectos de difracción en los picos de fotoemisión de niveles internos, que sirve para determinar la estructura atómica en el entorno al átomo de referencia, cuyo nivel de fotoemisión estamos observando.

2.3 Difracción de fotoelectrones

Las primeras observaciones de los efectos de difracción en fotoelectrones provenientes de un sustrato cristalino fueron observadas por Siegbahn et al.[31](1970), y por Fadley y Bergstrom [32](1971). Los primeros trabajos teóricos basados en el modelo de colisión única en la aproximación de onda plana (SSC-PW) fueron desarrollados por McDonnell, Woodruff y Holland [33] y por Lee [34]. Los estudios experimentales cuantitativos se iniciaron en 1978 con Kono et al. [35], Woodruff et al. [36] y Kevan et al. [37]. Numerosos sistemas se han abordado y dilucidado desde entonces aplicando la técnica de difracción de fotoelectrones, lo cual constituye una prueba fehaciente de su real potencial.

La técnica de difracción de fotoelectrones utiliza los efectos de interferencia que sufre un fotoelectrón

emitido desde un nivel interno para extraer información sobre la disposición geométrica de los átomos vecinos al emisor. La figura 2.3 ilustra en forma esquemática este proceso, que consiste en la excitación de un electrón interno de un átomo emisor y la posterior interferencia entre la onda primaria asociada a dicho fotoelectrón y de esta misma onda dispersada en los átomos del cristal. La función de onda total puede escribirse como:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_o(\vec{r}) + \sum_j \psi_j^s(\vec{r}) + \sum_{j,l} \psi_{j,l}^d(\vec{r}) + \dots \quad (2.7)$$

donde $\psi_o(\vec{r})$ corresponde a la onda primaria, $\psi_j^s(\vec{r})$ corresponde a la onda primaria dispersada en un átomo vecino ubicado en R_j , $\psi_{j,l}^d(\vec{r})$ corresponde a la onda primaria dispersada en dos átomos sucesivos ubicados en R_j y R_l respectivamente.

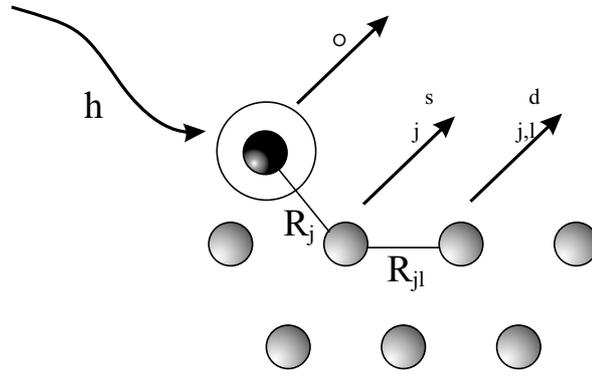


Figura 2.3: Proceso de difracción de fotoelectrones en forma esquemática

La intensidad de fotoelectrones medida experimentalmente viene dada por el cuadrado de la función de onda total evaluada en la posición \vec{r} del detector.

$$\begin{aligned} I(\vec{k}) &= |\psi_o(\vec{r}) + \sum_j \psi_j^s(\vec{r}) + \sum_{j,l} \psi_{j,l}^d(\vec{r}) + \dots|^2 \\ &= |\psi_o(\vec{r})|^2 + 2\text{Re}(\psi_o^*(\vec{r}) \sum_j \psi_j^s(\vec{r})) + |\sum_j \psi_j^s(\vec{r})|^2 + \\ &\quad 2\text{Re}(\psi_o^*(\vec{r}) \sum_{j,l} \psi_{j,l}^d(\vec{r})) + \text{términos de orden superior} \end{aligned} \quad (2.8)$$

donde $\vec{k} = k\hat{r}$ es el vector de onda del fotoelectrón en la dirección de observación.

En este modelo de cluster la intensidad de fotoelectrones emitidos se describe por una serie perturbativa donde el orden viene dado por el número de dispersiones involucradas en cada proceso. El primer término no contiene efectos de difracción ya que corresponde a la sección eficaz de fotoionización atómica y generalmente muestra una dependencia suave con respecto al vector de onda \vec{k} . El primer término de la serie que contiene efectos de interferencia es el que describe la interferencia entre la onda

primaria y las ondas que sufrieron procesos de dispersión única. Los términos siguientes de la serie también son muy importantes debido a la fuerte interacción existente a bajas energías entre el electrón emitido y el sólido.

En resumen, la intensidad de fotoelectrones provenientes de un nivel interno de un átomo del cristal presenta oscilaciones en función del vector de onda \vec{k} que aparecen montadas sobre un fondo suave dado por $|\psi_o(\vec{r})|^2$. En estas oscilaciones está contenida la información de la disposición geométrica de los átomos localizados en el entorno al emisor. Esta información se extrae usando la técnica de difracción de fotoelectrones mediante la aplicación de una metodología específica.

A continuación se describirá un modelo simplificado del proceso de fotoemisión de un átomo y la posterior dispersión en los átomos de su entorno, lo cual nos permitirá visualizar cómo está contenida la información estructural en las modulaciones de difracción. Además, se describirán los regímenes de trabajo de esta técnica, y cómo proceder en el análisis de la determinación estructural. Finalmente, se dará una contextualización de la técnica de difracción de fotoelectrones respecto de otros métodos estructurales.

2.3.1 Intensidad de fotoelectrones emitidos. Aproximación de onda plana

Para describir el proceso de difracción y ver con mayor claridad el origen de las estructuras de difracción, simplificamos el problema y consideramos la contribución a la dispersión elástica de un fotoelectrón emitido desde el átomo emisor y dispersado por un átomo ubicado a una distancia R del mismo, situación esquematizada en la fig. 2.4, y luego extenderemos esta situación a considerar al emisor rodeado por todos los átomos del sólido. El potencial atómico de los centros dispersores se describe según la aproximación de muffin-tin que representa al potencial atómico dentro de una esfera de radio r_{mf} centrada en cada átomo por un potencial central, y fuera de esta esfera el potencial se considera constante.

La onda saliente del sitio emisor elegido como origen de coordenadas se describe como:

$$\psi_o(\vec{r}) = A_o(\hat{r})exp(ikr)/r \quad (2.9)$$

donde $A_o(\hat{r})$ es la amplitud de la onda primaria en la dirección \hat{r} . Para describir la onda dispersada $\psi^s(\vec{r})$ en \vec{R} adoptamos la aproximación de onda plana (PW). La aproximación de onda plana consiste en suponer que el alcance efectivo r_{mf} del potencial V es pequeño comparado con R , con lo cual es válido aproximar la onda esférica que incide en el átomo dispersor por una onda plana en la región donde esta interacción es importante. De esta manera podemos aproximar la onda incidente en el entorno al átomo dispersor como

$$\psi_o(\vec{r}) = \frac{A_o(\hat{R})}{R}exp(ik\hat{R}\vec{r}) \quad (2.10)$$

y se ha reducido el problema de la dispersión de una onda esférica en un potencial central por el de una onda plana en un potencial central. Lejos del emisor la onda dispersada $\psi^s(\vec{r})$ puede describirse como

$$\begin{aligned}\psi^s(\vec{r}) &= \psi_o(\vec{R})f(\theta)\frac{\exp(ik|\vec{r}-\vec{R}|)}{|\vec{r}-\vec{R}|} \\ &\approx \left\{\frac{A_o(\hat{R})f(\theta)}{R}\exp(ikR(1-\cos\theta))\right\}\frac{\exp(ikr)}{r}\end{aligned}\quad (2.11)$$

donde $f(\theta)$ es la amplitud de dispersión elástica de una onda plana en un potencial central y θ es el ángulo entre \hat{R} y \hat{r} . Además, se ha aproximado $|\vec{r}-\vec{R}| \approx (r - \vec{R}\cdot\hat{r})$ y $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} \approx \frac{1}{|\vec{r}|}$.

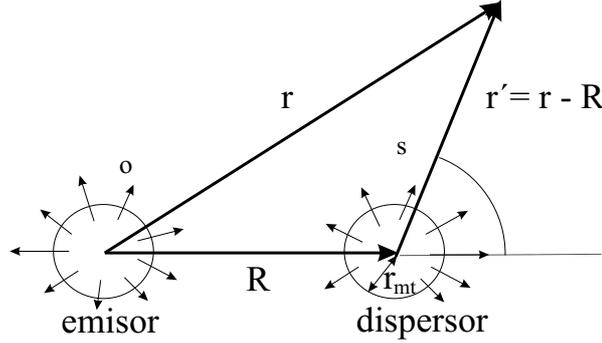


Figura 2.4: Proceso de dispersión de una onda esférica asociada a un fotoelectrón por un potencial atómico en forma esquemática

Finalmente, la intensidad de fotoelectrones para este caso de un átomo emisor y un único dispersor se expresa como

$$\begin{aligned}I(\vec{k}) &= \frac{1}{r^2}|A_o(\hat{r}) + \frac{A_o(\hat{R})|f(\theta)|}{R}\exp(ikR(1-\cos\theta) + \varphi(\theta))|^2 \\ &\quad + \text{términos de orden superior}\end{aligned}\quad (2.12)$$

donde la amplitud de dispersión elástica se ha separado en su módulo $|f(\theta)|$ y fase $\varphi(\theta)$. Esta expresión pone de manifiesto las características más importantes del fenómeno de difracción de fotoelectrones:

-La diferencia de fase entre la onda dispersada y la onda primaria tiene dos contribuciones, la diferencia de camino $kR(1-\cos\theta)$, que depende de la posición R del dispersor relativa al emisor, y la fase $\varphi(\theta)$ producida por el mismo proceso de dispersión.

- La contribución de un dado dispersor a los efectos de interferencia contenidos en la intensidad disminuye como $1/R$, lo cual limita la sensibilidad del fenómeno de difracción de fotoelectrones a átomos que son vecinos próximos al emisor.

Si ahora extendemos la expresión de la intensidad obtenida para describir el proceso de dispersión por un átomo dispersor a todos los átomos del cristal, la intensidad queda como

$$I(\vec{k}) = \frac{1}{r^2} |A_o(\hat{r}) \exp(-\frac{L_o}{2\lambda}) + \sum_j \left\{ \frac{A_o(\hat{R}_j) f(\theta_j)}{R_j} \exp(-\frac{L_j}{2\lambda}) \exp(ikR_j(1 - \cos\theta_j)) \right\}|^2$$

+ términos de orden superior (2.13)

donde hemos incorporado el efecto de la atenuación de la función de onda asociada al fotoelectrón debido a procesos inelásticos mediante el factor $\exp(-\frac{L}{2\lambda})$, siendo L el camino recorrido dentro del sólido y λ el camino libre medio inelástico.

El fenómeno de difracción de fotoelectrones presenta dos regímenes claramente diferenciados que son determinados por el comportamiento de $f(\theta)$ en función de la energía cinética del fotoelectrón. La fig.2.5 muestra el módulo y fase de la amplitud de dispersión elástica de una onda plana en el potencial de muffin-tin de un átomo de Si para tres energías cinéticas del fotoelectrón, 50, 100 y 500 eV.

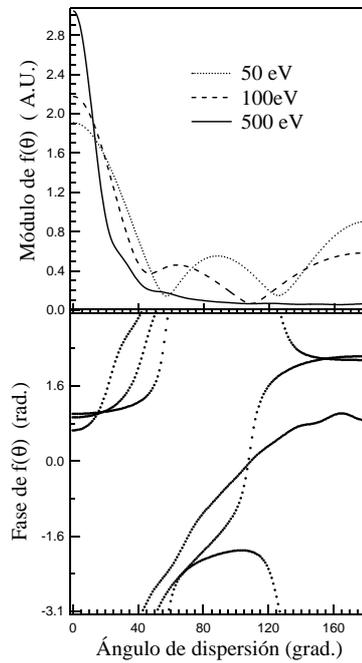


Figura 2.5: Módulo y fase de la amplitud de dispersión de fotoelectrones en el potencial generado por un átomo de Si a tres energías cinéticas del electrón incidente. La línea continua corresponde a 500 eV, la línea de trazos a 100 eV. y la línea de puntos a 50 eV.

A bajas energías cinéticas del electrón incidente hay una probabilidad importante de dispersión en casi todos los ángulos, con lo cual la señal de difracción contendrá información de todo el entorno del emisor. Notar que la dispersión a 180° (retrodispersión) es el proceso más importante después de la dispersión hacia adelante ($\theta = 0^\circ$). A medida que aumenta la energía del fotoelectrón hay un notorio efecto de enfoque hacia adelante, es decir, la amplitud de dispersión es máxima y distinta de cero sólo para ángulos de dispersión pequeños ($< 30^\circ$). Entonces, estas características de $f(\theta)$ determinan que a

bajas energías cinéticas todos los átomos localizados en el entorno del emisor tendrán contribuciones importantes a las oscilaciones de difracción contenidas en la intensidad de fotoelectrones emitidos. En particular, las contribuciones más importantes provendrán de los vecinos más próximos que se encuentran alineados con el emisor y el detector, ya sea que el dispersor se encuentre delante del emisor ($\theta = 0^0$) o detrás del emisor ($\theta = 180^0$) (ver fig.2.6).

Para observar las modulaciones de la intensidad causadas por la difracción debe variarse el vector de onda \vec{k} del fotoelectrón ya sea variando la energía del fotón incidente, o variando la dirección de detección. En cualquier caso, las distintas ondas dispersadas entran y salen de fase, y en dichas modulaciones estará contenida toda la información estructural de los vecinos próximos al emisor.

Las características del fenómeno de difracción son muy diferentes en el rango de altas energías, donde el enfoque hacia adelante es el efecto dominante. Notar que el enfoque hacia adelante es un efecto de interferencia de orden cero, debido a que no hay diferencia de camino entre la onda directa y la dispersada a $\theta = 0^0$. Por esta razón, los patrones de difracción en el rango de altas energías serán muy poco dependientes de la energía cinética. Para observar el efecto de enfoque hacia adelante será necesario realizar barridos angulares. Cuando la dirección de observación coincide con el eje internuclear de una cadena de átomos se observará un fuerte aumento de la intensidad de fotoelectrones emitidos.

En resumen, el comportamiento de $f(\theta)$ con la energía del fotoelectrón determina dos regímenes de trabajo, a altas y bajas energías cinéticas del fotoelectrón. La técnica que utiliza el fenómeno de difracción de fotoelectrones en el régimen de altas energías se aplica a niveles internos del sustrato y es útil para identificar los ejes internucleares del sustrato cuando se mide la intensidad en función de

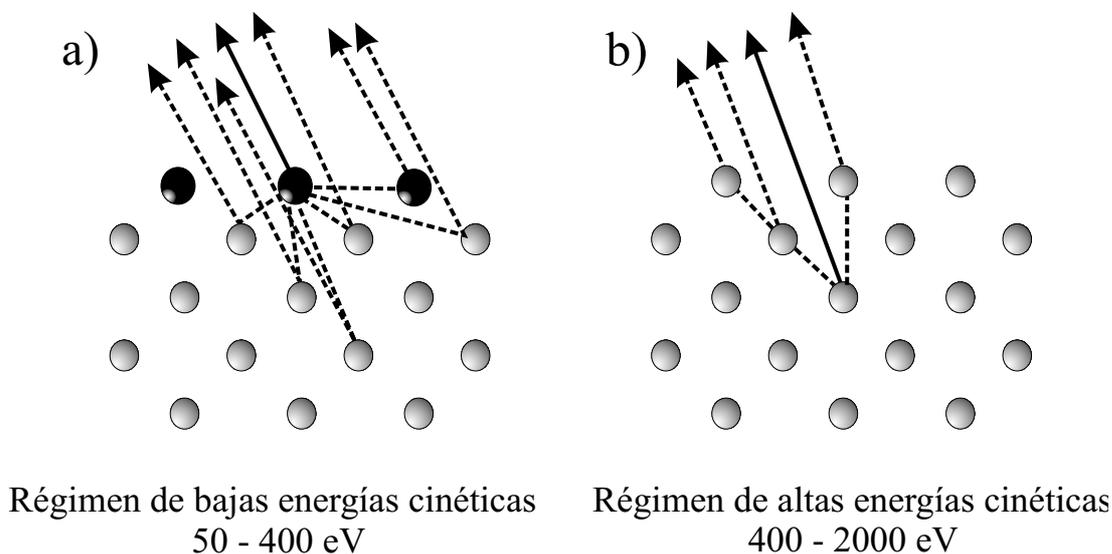


Figura 2.6: Regímenes de trabajo de la técnica de difracción de fotoelectrones determinados por el comportamiento del factor de dispersión $f(\theta)$

los ángulos θ y φ , normalmente denominado XPD, situación ilustrada esquemáticamente en la fig.2.6b. Este régimen se utiliza para orientar la muestra, ie, relacionar los ejes cristalográficos con posiciones definidas del manipulador de la muestra, y durante el crecimiento epitaxial de películas para investigar el modo de crecimiento. En particular, en esta tesis hemos utilizado XPD para orientar la muestra y para investigar la secuencia de apilamiento de Si(111) en la interface Sb/Si(111)(cap.4). El régimen a bajas energías cinéticas puede aplicarse en principio tanto a un adsorbato como a un átomo superficial del sustrato, en cualquier caso a un átomo de la superficie para investigar el sitio de adsorción. En este régimen uno puede variar la geometría de detección para una misma energía del fotón o con una geometría fija de emisión variar la energía del fotón incidente. El primer caso sirve para estudiar la simetría del sitio de adsorción y determinarlo en forma cualitativa, mientras que el segundo caso se utiliza para determinar *cuantitativamente* la estructura atómica alrededor del átomo emisor. En este régimen se mide habitualmente la intensidad de fotoelectrones de un nivel interno del adsorbato como está esquematizado en la fig.2.6a), y se denomina ARPEFS (Angle-Resolved Photoemission Fine Structure).

2.3.2 Técnica de difracción de fotoelectrones

La técnica de difracción de fotoelectrones está bien establecida actualmente como una técnica poderosa para la determinación cuantitativa de la estructura atómica local de adsorbatos en superficies ordenadas aunque está lejos de ser una técnica estandar. La metodología de trabajo asociada a esta técnica ha sido desarrollada en gran medida por los grupos de los profesores D.P. Woodruff (Warwick, UK) y A. Bradshaw (Fritz-Haber Institute, Berlin), quienes han aplicado esta técnica ampliamente al estudio de la adsorción de átomos y moléculas en superficies de metales [36].

Un experimento de difracción de fotoelectrones consiste en medir la intensidad de un pico de fotoemisión proveniente de un átomo adsorbido en función de la energía cinética del fotoelectrón (variando la energía del fotón) para diferentes direcciones de observación, situación esquematizada en la fig. 2.7. Entonces, como resultado del experimento y luego de ajustar las intensidades de las curvas de fotoemisión para cada energía cinética, se obtiene un conjunto de N curvas de la intensidad de fotoemisión en función de la energía cinética.

$$I(\theta_i, \phi_i, E_k) \quad i = 1, N \quad (2.14)$$

siendo θ_i y ϕ_i los ángulos polares y azimutales de observación, respectivamente, y N el número de direcciones medidas. Típicamente se barre el ángulo polar a partir de la normal de la superficie a lo largo de las direcciones azimutales de alta simetría.

El problema de la determinación de la estructura atómica de superficies es muy complejo y no puede ser resuelto en forma completa aplicando una sola técnica experimental. La mayoría de las técnicas cristalográficas se basan en el fenómeno de difracción que se observa en el espacio \vec{k} . Dado que la naturaleza del proceso de dispersión de los electrones no es lineal, debido a la presencia de dispersión

múltiple y a que se inducen corrimientos de fase en cada proceso de dispersión, no existe una transformación exacta que invierta la información estructural contenida en los patrones de difracción del espacio \vec{k} al espacio real. El método para extraer la información estructural se denomina *prueba-error* y consiste en asumir una estructura atómica de prueba, simular los patrones de difracción correspondientes mediante un cálculo numérico, y comparar el resultado con las curvas experimentales. Entre el conjunto de estructuras analizadas, aquella que proporcione el mejor acuerdo entre teoría-experimento se considera la estructura óptima para la superficie. Queda claro que si el espacio de soluciones explorado no contiene la solución correcta, la solución óptima será incorrecta. Es por esta causa que la determinación de la estructura atómica de superficies requiere mucho tiempo de análisis y rigurosidad. Con el objeto de contrarrestar esta falencia del método de prueba-error se desarrollaron métodos aproximados para invertir las curvas de difracción de fotoelectrones y obtener así una información estructural directa sobre la posición del primer átomo vecino al emisor. Combinando adecuadamente la información obtenida de los métodos directos con los resultados del método de prueba-error se aumentan considerablemente las posibilidades de encontrar la solución correcta del problema.

Los pasos que se deben dar para determinar una estructura atómica aplicando la técnica de difracción de fotoelectrones son:

- Experimento
- Obtención de las curvas de difracción $\chi(\vec{k})$ experimentales
- Determinación cuantitativa de la estructura atómica
- Cálculo de errores

A continuación desarrollaremos estos puntos con excepción del primero que será expuesto en el capítulo siguiente.

- Obtención de las curvas de difracción $\chi(\vec{k})$ experimentales.

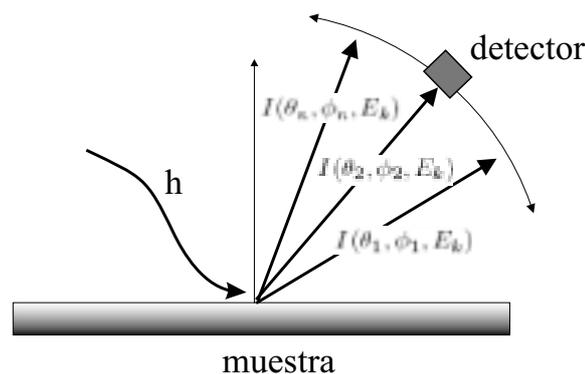


Figura 2.7: Experimento de difracción de fotoelectrones

Lo primero que debe hacerse es obtener las curvas de intensidad de fotoemisión del nivel interno seleccionado, $I(\theta_i, \phi_i, E_k)$, a partir del conjunto de espectros de fotoemisión medidos. El siguiente paso es extraer de las curvas de intensidad el fondo $I_o(E_k)$ sobre el cual se encuentran montados los efectos de difracción. Como resultado de este proceso de normalización se obtienen las curvas experimentales de difracción $\chi(E_k)$ donde

$$\chi(E_k) = \frac{(I(E_k) - I_o(E_k))}{I_o(E_k)} \quad (2.15)$$

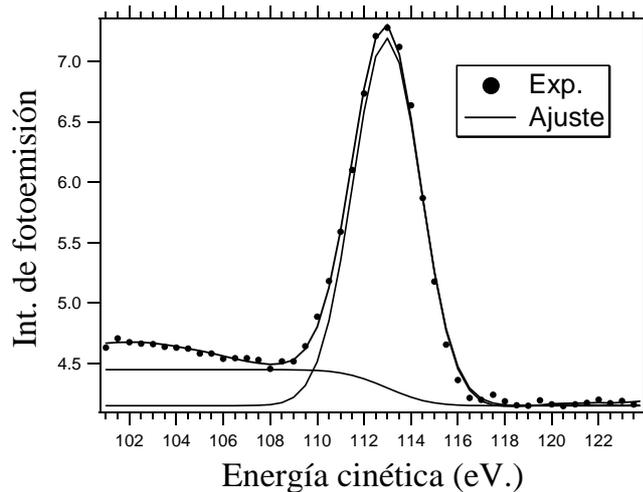


Figura 2.8: Ajuste de la intensidad de fotoemisión de un nivel interno del adsorbato N1s. Este ajuste se obtuvo primero sustrayendo el fondo general del pico de fotoemisión, y luego ajustando un fondo tipo escalón y una gaussiana a cada pico de fotoemisión en particular.

Ilustraremos el procesamiento de datos que llevan de los espectros crudos de fotoemisión medidos a la obtención de las curvas de difracción para el caso del experimento de difracción de fotoelectrones del nivel N1s realizado sobre el sistema $\text{NH}_3/\text{Si}(111)7 \times 7$. La fig.2.8 muestra un espectro típico de fotoemisión del nivel N1s medido en este experimento para la energía del fotón incidente de $h\nu \approx 510$ eV.. Observar que como la energía de ligadura del nivel N1s es de ≈ 397 eV., la energía cinética de este espectro es de ≈ 113 eV.. Conviene remarcar que para obtener la curva de intensidad del N1s en función de la energía se mide un espectro como el de la fig.2.8 para cada punto de la curva $I(E_k)$. En la fig.2.9 se muestra de manera superpuesta todos los espectros N1s medidos que cubren un rango de energías cinéticas entre 30 y 450 eV., los cuales se obtuvieron barriendo la energía del fotón en el rango $[430-480]$ eV.. En este caso en particular, la curva de intensidad $I(E_k)$ se obtuvo a partir de 200 espectros de fotoemisión experimentales. Luego cada espectro fue ajustado por la suma de un pico gaussiano y un fondo tipo Shirley que contempla las pérdidas energéticas de los electrones debido a procesos inelásticos tipo electrón-electrón, además de considerar un fondo general sobre el cual están montados los picos de fotoemisión (fig.2.8). El área de cada uno de estos espectros es un punto de la

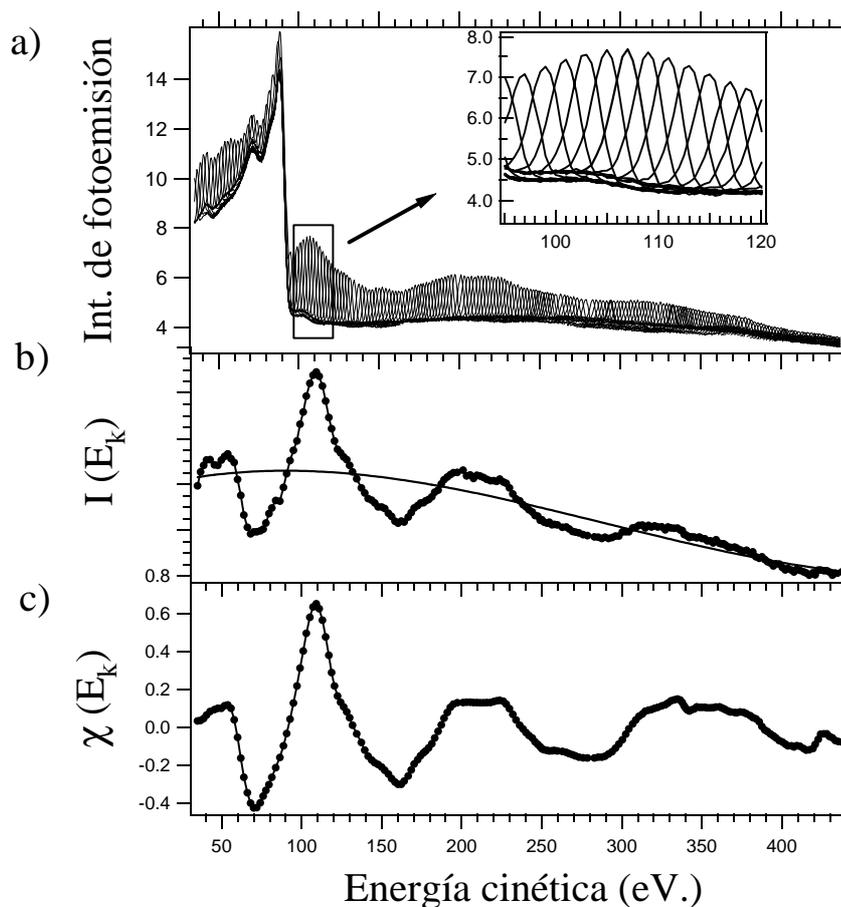


Figura 2.9: Ilustración de como obtener una curva de modulación de difracción en el modo ARPEFS. a) espectos individuales de fotoemisión para una dirección fija de emisión variando la energía del fotón incidente. b) modulación de las áreas de los picos de fotoemisión, los cuales fueron ajustados como se muestra en la fig.2.8; además se muestra una curva suave que servirá para normalizar los espectros de difracción. c) curva de difracción ya normalizada.

curva de intensidad $I(E_k)$ que se muestra en la fig.2.9b). Este procedimiento de ajuste de los picos de fotoemisión se hizo en forma sistematizada con un programa diseñado a tal fin.

Las áreas de los picos resultantes como función de la energía del fotoelectrón se normalizaron con una curva suave $I_o(E_k)$ para finalmente conformar un espectro de modulación de difracción de fotoelectrones $\chi(E_k)$ (fig.2.9 c)). En este ejemplo se utilizó un polinomio de grado 4. En $I_o(E_k)$ uno incorpora además de la sección eficaz de fotoionización, los efectos que surgen de llevar a cabo un experimento real, como la dependencia del flujo de fotones con la energía de los mismos y la dependencia de la transmisión del analizador con la energía del electrón analizado, ya que estas contribuciones se traducen en variaciones

suaves en la intensidad de fotoemisión. Mediante el procedimiento recién descrito hemos extraído de la intensidad de fotoelectrones los efectos de difracción, que son los que contienen la información estructural.

El proceso de extracción de la señal de difracción a partir de los picos de fotoemisión medidos es muy delicado, porque uno puede alterar las estructuras de difracción. En el caso aquí analizado observar en la fig.2.9a) que los espectros de fotoemisión están montados sobre un fondo con picos Auger, el KLL del N (400 eV.) y más notoriamente el LMM del Si (99 eV.), que debieron ser apropiadamente ajustados y extraídos de la señal de fotoemisión. Para ello se midió cada espectro de fotoemisión en un amplio rango de energías cinéticas centrado en el nivel de interés, el N1s en este caso. Esto nos permitió extraer y ajustar la forma del pico Auger del Si y poder sustraerlo adecuadamente del pico de fotoemisión.

- Determinación cuantitativa de la estructura atómica

Una vez obtenidas las funciones modulaciones $\chi(E_k)$ se procede a extraer la información de la estructura atómica contenida en las mismas. Para ello se aplicaron en forma complementaria los métodos directos y de prueba-error. Lo primero que debe hacerse es aplicar los métodos directos para obtener información libre de suposiciones sobre la posición de los vecinos próximos al emisor sólo a partir de $\chi(E_k)$. Los detalles de este procedimiento se explicitarán en el cap.4. Luego, se aplica el método de prueba-error en modelos hipotéticos que respeten la información obtenida por los métodos directos. En cualquier caso uno debe simular el proceso de fotoemisión y la posterior difracción de dicha onda en el entorno al átomo emisor. En la sec.2.3.1 para la intensidad de fotoelectrones hemos considerado la amplitud de la onda primaria en forma genérica como $A_o(\hat{r})$. Dada la naturaleza del proceso de fotoemisión, ésta puede pensarse como una expansión en ondas esféricas donde además se contempla el corrimiento de fase inducido por el potencial del emisor. La onda proveniente de un orbital localizado caracterizado por el momento angular l es excitada a los orbitales extendidos $l \pm 1$ permitidos por las reglas de selección, que son los que finalmente serán dispersados por el entorno a dicho emisor e interferirán en la dirección de detección. En el proceso de dispersión se describe la onda saliente del emisor como ondas esféricas centradas en el dispersor, para las cuales se conocen los desfases δ_l inducidos por el potencial atómico del dispersor. El proceso de dispersión se describe a través de una matriz de dispersión, que da la componente $L' = (l', m')$ de la onda dispersada en el centro dispersor originada por la onda $L = (l, m)$ emitida por el átomo emisor. En este desarrollo uno considera la expansión hasta el momento angular dado por $kr_{mt} = \sqrt{l_{max} \cdot (l_{max} + 1)}$, donde k es el vector de onda del electrón y r_{mt} es el radio del potencial asociado al dispersor. Para momentos angulares mayores el electrón deja de ser afectado por el potencial dispersor [38], en cuyo caso no inducirá ningún desfase δ_l .

Los cálculos realizados en esta tesis que modelan el proceso de difracción de fotoelectrones se hicieron con el código desarrollado por Fritzsche et al. [39]. El mismo considera los procesos de dispersión en un cluster como una expansión en caminos de dispersión. Los eventos de dispersión sucesivos en un camino son tratados dentro del formalismo de la función de Green, que utiliza una expansión en números

cuánticos magnéticos para el propagador del electrón. Para el primer átomo vecino al emisor este código utiliza un propagador exacto, mientras que para el resto del cristal las ondas esféricas asociadas al fotoelectrón se calculan dentro de la aproximación RAME (Reduced Angular Momentum Expansion), que consiste en despreciar las contribuciones de $m > 1$. Los corrimientos de fase dependientes de la energía utilizados para describir los procesos de dispersión elástica fueron considerados dentro de la aproximación de muffin-tin [40], usando funciones atómicas tabuladas [41].

En el régimen a altas energías cinéticas, donde los efectos de dispersión múltiple son importantes, se utilizó el código de cálculo desarrollado por Y. Chen y M. Van Hove[43]. Este código considera la dispersión múltiple hasta altos órdenes usando la aproximación de Rehr Albers, que consiste en expandir la función de Green del electrón de manera tal que esta converja rápidamente [42].

Para simular el proceso de difracción con estos códigos de cálculo uno debe describir la estructura atómica del sistema a estudiar. La elección adecuada de coordenadas para describir y ajustar la estructura atómica es de fundamental importancia. La misma debe reconocer al emisor como punto de referencia, ya que la técnica PhD toma como punto de referencia dicho átomo. En algunas superficies, como la totalidad de las que presentamos en esta tesis, hay más de un emisor inequivalente por celda unidad que contribuye a la intensidad de fotodifracción, con lo cual las intensidades provenientes de cada emisor deben sumarse en cada dirección de detección. Atendiendo a las simetrías del sistema, en algunas direcciones de emisión el cálculo puede simplificarse debido a que la contribución de varios sitios resulta equivalente. Una vez que el programa de cálculo tiene descrita la estructura atómica a ajustar deben incorporarse las curvas de difracción en un sistema de referencia solidario a la estructura descrita. A continuación debe determinarse cuáles son los parámetros más importantes que influyen en la señal de difracción, e ir ajustándolos en forma iterativa. A veces los parámetros a ajustar pueden estar acoplados, en cuyo caso hay que hacer una grilla lo cual demora más aún los tiempos de cálculo. Este proceso de ajuste lleva mucho tiempo de cálculo ya que para cada emisor la intensidad de fotodifracción debe converger sumando procesos de dispersión múltiple. Mediante este mecanismo de prueba-error deben ajustarse parámetros estructurales y no estructurales como el potencial interno de la superficie o factores de Debye-Waller, que tienen en cuenta las vibraciones térmicas de los átomos. Una vez ajustadas las variables estructurales para cada modelo hipotético hasta lograr el mejor ajuste, se tomó como correcto el modelo que presenta mayor acuerdo con las curvas experimentales. Este grado de acuerdo se mide a través de los factores de confiabilidad R_m y R_d . A través de R_m se miden las desviaciones cuadráticas entre las curvas de difracción teóricas y experimentales, y se define como

$$R_m = \frac{\sum_i (\chi_{teo}(i) - \chi_{exp}(i))^2}{\sum_i \chi_{teo}(i)^2 + \chi_{exp}(i)^2} \quad (2.16)$$

donde i son los valores de la variable en función de la cual se produce el fenómeno de difracción, puede ser el ángulo azimutal, polar o la energía del fotoelectrón. Como una versión modificada del factor de confiabilidad definido por Pendry, definimos R_d en el trabajo de Sb/Si(111)[44] (cap.4) como

$$R_d = \frac{\sum_i (\chi'_{teo}(i) - \chi'_{exp}(i))^2}{\sum_i \chi'_{teo}(i)^2 + \chi'_{exp}(i)^2} \quad (2.17)$$

donde se ponderan las desviaciones cuadráticas en las derivadas primeras entre las curvas experimentales y teóricas.

- Cálculo de errores

La asignación de los errores a los parámetros ajustados en el régimen ARPEFS se hizo siguiendo la metodología propuesta por Boot et al. [45] que es análoga a la aplicada por Pendry [46] en las estructuras de LEED. Cuando ajustamos un parámetro X , tomamos el valor \bar{X} que minimiza los factores de confiabilidad. Si asumimos que las variaciones de dichos factores alrededor de ese mínimo son aleatorias, la varianza en dicho mínimo está dada por

$$\text{var}(R_{\min}) \simeq \sqrt{\frac{2}{N}} \cdot R_{\min} \quad (2.18)$$

donde $N = \frac{\Delta E}{(4 \cdot \sqrt{E_b^2 + V_{oi}^2})}$ representa el número de estructuras de difracción presentes en las modulaciones de difracción experimentales

ΔE indica el rango de energías donde se midió la difracción resuelta en energía

E_b es el ensanchamiento en energía que proviene de la resolución finita tanto angular como en energía en un experimento

V_{oi} es la parte imaginaria de la autoenergía asociada al electrón que determina el camino libre medio del electrón en el cristal

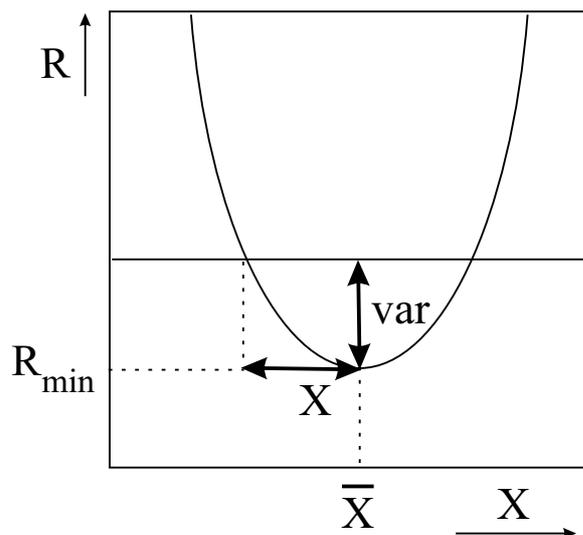


Figura 2.10: Diagrama esquemático del factor de confiabilidad R en función del parámetro X . R_{\min} determina \bar{X} , y la varianza var asociada a R determina el error ΔX

El número de estructuras de difracción se calcula sumando todo el rango de energías cinéticas medido experimentalmente, es decir, si se miden N curvas en un intervalo de energías cinéticas Δe , $\Delta E = N \cdot \Delta e$,

dividido por el *ancho* de cada estructura de difracción. Para definir en forma estandar dicho ancho Boot et al.[45] tomó en cuenta el ensanchamiento producido por la limitación de la resolución en un experimento y el ensanchamiento producido por la contribución finita de átomos a la señal de difracción, que está limitada por el camino libre medio.

Una vez determinada $var(R_{min})$, se adiciona este valor a R_{min} y se estima el error ΔX asociado al parámetro X como los apartamientos respecto de \bar{X} que corresponden a $(R_{min} + var(R_{min}))$, situación que se ilustra en la fig.2.10. De esta manera se procede para determinar los errores en los parámetros que determinan el sistema, que pueden ser estructurales o no.

Una vez llevados a cabo todos estos pasos, se concluye con la aplicación de la metodología establecida para la determinación estructural basada en la técnica de difracción de fotoelectrones. Como resultado uno obtiene la estructura atómica de un sistema con una precisión definida.

2.3.3 La técnica de difracción de fotoelectrones en contexto con otras técnicas estructurales

En esta sección describiremos brevemente algunas de las técnicas más conocidas que brindan información de la estructura atómica, para de alguna manera poner en relieve a que tipo de sistemas se aplican, que información brindan con mayor precisión, cuales son sus ventajas y limitaciones, de tal manera de contextualizar la técnica de difracción de fotoelectrones entre las técnicas existentes.

Entre las técnicas experimentales que abordan el problema de la determinación estructural en forma cuantitativa, podemos mencionar LEED (Low Energy Electron Diffraction), SXRD (Surface X-Ray Diffraction), SEXAFS (Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure), XSW (X-Ray Standing Waves), ISS (Ion Scattering Spectroscopy) y PhD (Photoelectron Diffraction). Si bien casi todos estos métodos están basados en procesos de difracción, su aplicabilidad en algunos casos está restringida a superficies con orden a largo alcance (LEED, SXRD, XSW y ISS), y en otros casos sólo se requiere un orden local en torno a un emisor (SEXAFS y PhD). STM a pesar de no ser una técnica estructural cuantitativa, ya que indaga sobre la densidad de estados electrónicos de la banda de valencia, es una herramienta muy útil que ayuda a construir modelos estructurales plausibles al identificar la topografía y periodicidad de la estructura electrónica. Además, al ser una técnica que muestrea el espacio real permite indagar localmente sobre los mecanismos que dan origen a una determinada transformación estructural o reacción. Cabe destacar que las técnicas mencionadas son complementarias en muchos aspectos, que ejemplificamos mencionando algunas de sus características, ventajas y limitaciones.

LEED es la técnica estandar para determinar la estructura atómica en superficies ordenadas. Fue el primer método estructural cuantitativo que se desarrolló, y es por ello que muchas de las estructuras se resolvieron con esta técnica. Consiste en incidir un haz de electrones monocromático de bajas energías cinéticas sobre la muestra y medir los electrones reflejados elásticamente. Como la fuente de coherencia en este caso viene dada por el haz de electrones, esta técnica sólo se aplica sobre superficies con orden a largo alcance (100Å). La complejidad de los cálculos que deben incluir muchas celdas unidades y procesos de dispersion múltiple limitan de alguna manera el tamaño de la celda unidad superficial a

analizar. Cabe remarcar que esta técnica no tiene especificidad química.

SXRD es otra técnica estructural basada en la débil dispersión elástica de rayos X en los átomos de un cristal, la cual se aumenta usando incidencia rasante y midiendo haces difractados de orden fraccionario, ie. solo proveniente de la celda unidad superficial. Esta técnica no posee especificidad química.

XSW es útil para determinar las distancias interplanares en una superficie reconstruida. Esta técnica se basa en generar un campo de ondas entre los planos superficiales con las reflexiones de Bragg de los rayos X incidentes ($\approx 10 \text{ keV}$.) y en la absorción de dichos rayos X por una especie determinada cuando la condición de Bragg se logra en el plano que contiene dicha especie. Monitoreando la intensidad fluorescente de la especie de interés o su señal de fotoemisión de algún nivel interno se puede inferir la posición de dicho plano respecto del cristal.

Las técnicas de espectroscopía de iones dispersados (ISS) y de átomos emitidos (DRS) consiste en bombardear una superficie con iones a energías bajas (típicamente Ne^+ , Ar^+ a 1-10 keV .). Estas técnicas permiten analizar la composición elemental, detectándose tanto las masas livianas (incluido el hidrógeno), como las pesadas, con una alta sensibilidad a las primeras capas atómicas. Por otro lado, el análisis de dispersión de los iones por los átomos de la superficie y de los adsorbatos emitidos en colisiones con el proyectil incidente en función de la dirección de incidencia (respecto del plano de la superficie y de los ejes cristalinos) da información sobre los efectos de relajación y reconstrucción que tienen lugar en las superficies cristalinas así como también de los sitios de adsorción de átomos y moléculas [48, 47]. Esta técnica tiene especificidad química.

SEXAFS y la difracción de fotoelectrones son dos técnicas estructurales que se basan en distintos efectos asociados al fenómeno de un electrón eyectado de un nivel interno de un átomo, siendo la posición de este átomo el punto de referencia estructural. En SEXAFS la interferencia ocurre en el átomo emisor, lo cual modifica su probabilidad de absorción de radiación. En la difracción de fotoelectrones resuelta en energía (ARPEFS) o en ángulo (XPD) se miden modulaciones en la señal de fotoemisión de un nivel interno. Mientras que SEXAFS provee información directa de la distancia de enlace, mediante ARPEFS se obtiene información tanto de las distancias de enlace como de la estructura local alrededor del emisor. Esto tiene que ver con que la sección eficaz de absorción promedia todas las contribuciones de la interferencia en el átomo emisor en SEXAFS, mientras que en ARPEFS al ser resuelta en ángulo se discriminan las contribuciones con distinta transferencia de momento. En el régimen de XPD, a altas energías cinéticas, también se discriminan las contribuciones según la transferencia de momento, pero se usa más para identificar las direcciones de los ejes internucleares, y no tanto para encontrar la estructura atómica.

Para concluir esta contextualización de la técnica de difracción de fotoelectrones dentro de las técnicas estructurales ya existentes, resumimos que su potencialidad reside en que es una técnica superficial sensible al entorno próximo al átomo emisor, que tiene especificidad atómica y especificidad química para una misma especie atómica en distintos entornos químicos. Además, si bien se aplica a sustratos monocristalinos no requiere de un orden a largo alcance, como LEED o SXRD, simplemente de un

orden respecto del emisor. El desorden a largo alcance en la superficie puede venir dado o bien por una reconstrucción en particular, como se vio en el caso de la superficie de Si(100)2x1 limpio o bien porque el adsorbato no se adsorbe con una periodicidad definida, como se verá más adelante en el caso de la adsorción de agua en la superficie Si(100)2x1 y de amoníaco en Si(111)7x7.

2.4 Fotoemisión de la banda de valencia

La distribución de energías cinéticas de electrones fotoemitidos de un sólido es la ventana experimental primaria para indagar las propiedades electrónicas de una superficie. La misma constituye una imagen de la densidad de estados electrónicos ocupados distorsionada por la probabilidad de fotoemisión de los dichos estados. La espectroscopía de fotoemisión en el régimen de radiación ultravioleta (UPS) es una buena herramienta para indagar las propiedades electrónicas superficiales de la banda de valencia. La sección eficaz de fotoemisión de la banda de valencia es apreciable sólo en este régimen de radiación y, de acuerdo a la curva universal del camino libre medio, en este régimen hay una buena sensibilidad a detectar los estados electrónicos superficiales.

2.4.1 Modelo de tres pasos

A continuación se presentan los conceptos básicos que involucra el proceso de fotoemisión de la banda de valencia. El mismo está enmarcado dentro del formalismo de Bloch, ie, las funciones de onda que describen al electrón dentro del sólido son ondas de Bloch. Se describirá este proceso en tres pasos, que detallamos a continuación

i) Excitación óptica de un estado electrónico inicial $|i\rangle$ a uno final $|f\rangle$, proceso que está esquematizado en la fig.2.11 y que puede expresarse de la siguiente manera

$$\{E_i, k_i\} \rightarrow \{E_i + h\nu, k_f\} \quad (2.19)$$

siendo $k_i = k_f$ en un esquema de zona reducida

ii) Transporte hasta la superficie, desde donde ocurrió este proceso dentro del sólido el electrón debe propagarse hasta la superficie, con un camino libre medio inelástico λ

iii) Pasaje de la superficie, el electrón conserva su vector de onda paralelo a la superficie a menos de un vector onda de la red recíproca de la superficie.

$$K_{\parallel} + k_{f\parallel} = G_{hl} \quad (2.20)$$

donde K_{\parallel} es la componente paralela a la superficie del momento del fotoelectrón saliente en el vacío y G_{hl} es el vector de la red recíproca de la superficie.

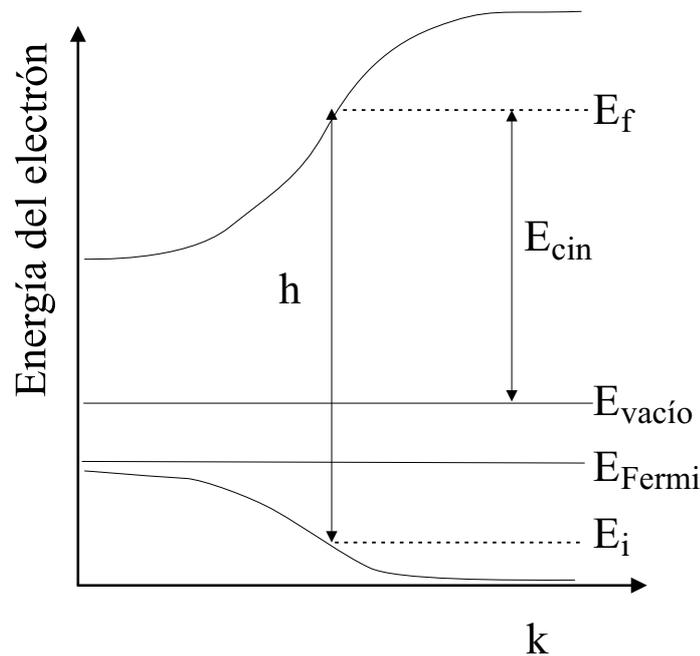


Figura 2.11: Diagrama del proceso de fotoemisión de la banda de valencia, donde se muestra la conservación del vector de onda y de la energía en una transición directa. Un fotón excita un estado ocupado de la banda de valencia a un estado desocupado de la banda de conducción con una energía cinética E_{cin}

A continuación se derivan estas reglas de conservación. En un experimento de fotoemisión el campo electromagnético del haz incidente induce transiciones entre estados ocupados y desocupados con una probabilidad dada por:

$$\frac{dW_{i,f}}{dt} = |M_{i,f}|^2 \rho(E_i) \delta(h\nu - (E_f - E_i)) \quad (2.21)$$

donde $|M_{i,f}| = \langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle$ es el elemento de matriz de transición entre los estados $|i\rangle$ y $|f\rangle$ de un electrón con impulso \vec{p} excitado con el potencial vector \vec{A}

$\rho(E_i)$ es la densidad de estados en el estado inicial con energía E_i

La regla de conservación de la energía es directa por tratarse de un proceso elástico. Identificando al potencial vector del campo electromagnético \vec{A} como $\vec{A} = \vec{A}_0 e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$, siendo \vec{q} el momento asociado al fotón e imponiendo a los estados iniciales y finales $|i\rangle$ y $|f\rangle$ que satisfagan la condición de ser ondas de Bloch surge la condición

$$M_{i,f} \neq 0 \iff \vec{k}_i - \vec{k}_f + \vec{q} = \vec{G}_{hlm}$$

Como el momento \vec{q} asociado al fotón es ≈ 0 , $\vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{G}_{hlm}$ de lo que se desprende que las transiciones entre estados de Bloch conservan k , permitiendo sólo transiciones verticales en el esquema de zona reducida como se muestra en la fig 2.11. Si en este esquema agregamos una superficie, y si $E_f > E_{vacío}$, el electrón escapa y puede ser detectado. Al imponer la condición de Bloch ante translaciones paralelas a la superficie con la periodicidad de la reconstrucción, surge la condición explicitada en la ecuación 2.20.

Habiendo expresado el mecanismo de fotoemisión, uno busca relacionar lo que se mide $E_{cin}(\theta, \varphi)$ con las cuatro incógnitas (\vec{k}_i, E_i) . Notemos que las ecuaciones de conservación con que contamos son sólo tres: la conservación del momento paralelo a la superficie (ec.2.20) y la conservación de la energía del sistema. Dado que la componente $k_{f\perp}$ no guarda ninguna relación con K_{\perp} que podamos determinar experimentalmente, no podemos relacionar en forma directa el electrón detectado en K_{\perp} con $k_{i\perp}$. Los estados electrónicos pueden ser de superficie o de volumen. Si son de superficie solo dependen de $k_{i\parallel}$. En este caso el número de ecuaciones es igual al de incógnitas y la relación de dispersión de dicho estado de superficie $E(k_{i\parallel})$ queda completamente determinada. Para ello se irradia la muestra con $h\nu$ fijo y se miden espectros de fotoemisión de la banda de valencia para distintas direcciones de emisión. Experimentalmente, uno mide E_f respecto de $E_{vacío}$, y puede referirlo a la energía cinética en el nivel de Fermi $E_{cin,Fermi}$ midiéndolo y luego tomando las diferencias en energías cinéticas entre $E_{cin,Fermi}$ y E_f . De esta manera relacionamos las incógnitas con cantidades medidas

$$(E_i - E_{Fermi}, k_{i\parallel}) = (E_f - E_{cin,Fermi}, \frac{\sqrt{2m_e E_{cin}}}{\hbar} \cdot \text{sen}(\theta)) \quad (2.22)$$

Los estados de volumen dependen de $k_{i\perp}$, y como no hay condición de continuidad en esta dirección, normalmente se aproxima la relación de dispersión para el estado final dentro del sólido, lo cual conduce a una condición para determinar las relaciones de dispersión del estado inicial.

De esta manera hemos descrito el proceso de fotoemisión de los estados superficiales de la banda de valencia, en el cual un fotón incidente excita un modo de solapamiento electrónico caracterizado por el número cuántico $k_{i\parallel}$, y al detectarse el electrón proveniente de la excitación de este modo se mide la población de dicho estado. Al estar permitidas sólo transiciones verticales son pocos los estados excitados en un proceso al medir un espectro de fotoemisión resuelto en ángulo, lo cual permite realizar un mapeo y seguimiento de dichos estados.

Capítulo 3

Instrumentación y mediciones

3.1 Introducción

En esta tesis se llevarán a cabo experimentos de fotoemisión combinados con radiación sincrotrón. Las propiedades electrónicas de los sistemas abordados se estudiarán aplicando la fotoemisión tanto a niveles internos como a la banda de valencia, y las propiedades atómicas serán estudiadas con difracción de fotoelectrones. En este capítulo describiremos los experimentos de fotoemisión, el equipamiento que contamos para ello, la imprescindencia del uso de radiación sincrotrón para llevar a cabo estos experimentos, así también como los pasos a seguir y las dificultades que surgen en un experimento de estas características.

3.2 Equipamiento

La radiación de sincrotrón posee características únicas en cuanto a que genera una distribución espectral en un rango continuo de energías con alta intensidad y alta colimación natural. Además la radiación así generada es linealmente polarizada en el plano de la trayectoria de los electrones, y fuera de este plano la polarización es elíptica. La radiación sincrotrón se genera por efecto de la aceleración de electrones o positrones que son deflectados por imanes. Para generar esta fuente de radiación, se hacen circular paquetes de electrones en un anillo de almacenamiento que son impulsados por una cavidad resonante de radio frecuencia. Una vez generado el espectro de radiación, éste es colimado y transportado con espejos y monocromatizado con rejillas de difracción, hasta ser conducido a la cámara de medición. La radiación así generada permite llevar a cabo experimentos de fotoemisión con alta resolución en un rango continuo de energías del haz incidente y con todas las potencialidades de esta radiación que es polarizada y de alta intensidad. Estas características permiten diseñar experimentos de fotoemisión que serían imposibles de llevar a cabo con una fuente convencional de rayos X.

A continuación mencionaremos detalles específicos de la fuente de radiación del LURE y de la óptica y estación de la línea experimental SU8. Aquí es donde se llevó a cabo el experimento de Sb/Si(111) y de

Ga/Si(111), en colaboración con el grupo de trabajo que dirige la Dra. María Carmen Asensio, quien es la responsable de esta línea. Los restantes experimentos, $H_2O/Si(100)$ y $NH_3/Si(111)$, fueron realizados por una colaboración franco-alemana y se llevaron a cabo en una estación experimental del Sincrotrón BESSY I en Berlín. Si bien hay diferencias entre estas líneas que señalaremos oportunamente, ambas están diseñadas para realizar experimentos de difracción de fotoelectrones. El anillo de almacenamiento del LURE es proveído con positrones inyectados de un acelerador lineal de positrones (LINAC). Tiene un perímetro de 72 m., una energía de las partículas cargadas de 0.8 GeV. y opera en dos modos, con 24 paquetes a 400 mA., o con 2 paquetes a 200 mA. Para proveer un mayor flujo de radiación, en la trayectoria de los positrones se halla insertado un ondulator. La distribución espectral así generada tiene una energía crítica de 0.67 keV., y comprende el rango entre RI y rayos X blandos. Este dispositivo de inserción tiene dos líneas de luz, una de las cuales es transportada hacia la estación experimental SU8. El haz de radiación es transportado mediante espejos focalizadores y monocromatizado con rejillas de difracción de distintos espaciados para cubrir un rango de disponibilidad de energía monocromática con 6 rejillas en la franja (14-900)eV..

La estación experimental consta de tres cámaras, una cámara de entrada rápida, una cámara de preparación y la cámara principal de análisis. La cámara de entrada rápida se usa para introducir la muestra en aproximadamente una hora a la cámara de preparación. La cámara de preparación trabaja en condiciones de UHV, permite montar varios evaporadores y calentar la muestra en cualquier momento de su preparación. Una vez conseguida la preparación de la muestra, ésta se transfiere a la cámara principal donde es caracterizada. La cámara principal está equipada con un manipulador de la muestra que permite rotaciones de 360° en el ángulo de emisión azimutal ϕ_M y de 90° en el ángulo polar de emisión θ_M (ver fig.3.1). Dichos movimientos de la muestra están controlados con un motor paso a paso, y están automatizados por el sistema de adquisición de datos, lo cual permite tomar espectros polares o azimutales con un ángulo de paso definida en forma continua. Además, la línea está automatizada para ir variando la energía del monocromador e ir tomando espectros continuamente siempre que se esté en el rango de una misma rejilla de difracción. El manipulador permite calentar y enfriar la muestra. La cámara cuenta con un analizador de electrones esférico resuelto en ángulo, con movimientos en el plano de la trayectoria de los electrones θ_A y perpendicular a éste ϕ_A (ver fig.3.1). El analizador tiene una resolución energética ΔE dada por la relación $\Delta E/E = 0.01$, siendo E la energía de paso seleccionada, lo cual garantiza una buena resolución en el sistema de adquisición de datos para energías de paso bajas. Además, la cámara cuenta con accesorios como un espectrómetro de masas para detectar pérdidas o gases residuales, una pantalla de LEED para orientar la muestra y observar la simetría de las reconstrucciones, un tubo de rayos X de Al y Mg, una lámpara de He y un carrousel para almacenar hasta 6 muestras. El analizador está automáticamente controlado por un programa de adquisición, en el cual uno controla la energía de paso del mismo, el rango de barrido, el tiempo de medida en cada punto y recoge los espectros medidos. Cabe destacar que esta cámara está bombeada con una bomba de vacío turbo y una iónica, lo que le permite alcanzar un vacío de 10^{-10} torr. y genera las condiciones óptimas para realizar un estudio superficial, evitando que se depositen impurezas en la

muestra.

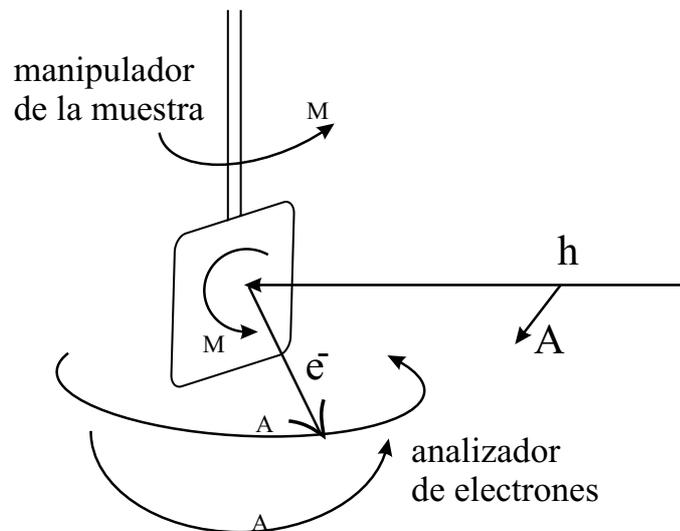


Figura 3.1: Geometría de detección en el cual se muestran los movimientos del manipulador de la muestra que permite rotaciones de 360^0 en el ángulo de emisión azimutal ϕ_M y de 90^0 en el ángulo polar de emisión θ_M . Además se muestra movimientos del analizador de electrones en el plano de la trayectoria de los electrones θ_A y perpendicular a éste ϕ_A

Las potencialidades de la fuente de radiación sincrotrón sumada a la capacidad de esta línea de alcanzar ultra-alto vacío y la disponibilidad de un analizador de alta resolución permiten lograr condiciones óptimas para realizar experimentos de fotoemisión resuelta en ángulo. La campana puede alcanzar un vacío de 10^{-10} torr., lo cual garantiza que podamos lograr una superficie limpia de impurezas y permite la formación de las reconstrucciones tanto en la superficie limpia como después de preparada. La versatilidad de los movimientos tanto del manipulador de la muestra como del analizador permiten medir en distintas condiciones. El manipulador permite orientar la muestra respecto del haz de radiación, y el analizador permite detectar en distintas direcciones a través de su movimiento angular tanto en el plano de la órbita de los electrones como perpendiculares a dicho plano.

3.3 Experimento de fotoemisión resuelto en ángulo

Para llevar a cabo un experimento de fotoemisión se debe seguir un procedimiento estandar que incluye la preparación de la superficie limpia, su orientación, la preparación de la fase deseada y finalmente su caracterización. A continuación, describiremos suscintamente cada uno de estos pasos, atendiendo a los cuidados que hemos tenido y particularizado a como fue realizado en los trabajos presentados en esta tesis.

La forma de preparar una superficie limpia en las caras Si(100) y Si(111) que abordamos en esta tesis

libre de defectos es indispensable para su caracterización. El desorden superficial influye en los procesos termodinámicos y de cinética superficial, lo cual se evidencia en las propiedades atómicas y electrónicas. Si la superficie limpia sin adsorber no está bien preparada, luego de adsorbida exhibirá defectos que impedirán su caracterización, y es por ello que merece tanto cuidado su preparación. Los pasos a seguir para lograr una superficie limpia con la mínima cantidad de defectos fueron estudiados por Lagally et al. [49], y seguidos en la preparación de las muestras en esta tesis. Primero se debe desgasificar la muestra y su entorno cercano llevando su temperatura hasta $\approx 700^{\circ}\text{C}$ lentamente, manteniendo la presión por debajo de 10^{-9}mB . Este proceso puede tomar varias horas, típicamente una noche. Luego para remover y evaporar el óxido y difundir el C se debe subir la temperatura de la muestra rápidamente a 1200°C por unos segundos, hasta observar que tome un color amarillento, y cuidando no suba demasiado la presión. Bajar la temperatura de la muestra, y hacerlo lentamente desde 950°C hasta temperatura ambiente, ya que proximalmente a $(800-900)^{\circ}\text{C}$ se produce la transición de fase 1×1 a 7×7 en la cara (111). La reconstrucción de la superficie limpia se constata por la ausencia de impurezas en los espectros de XPS, de O y C principalmente, y a través de la formación de patrones de LEED bien definidos. En cualquier experimento de fotoemisión, el paso siguiente es orientar la muestra, ie. definir las direcciones de los ejes cristalográficos de la misma. Para ellos aplicamos la difracción de fotoelectrones a un nivel interno del sustrato en el régimen a altas energías cinéticas. Recordemos que en este régimen se aumenta el efecto de enfoque hacia adelante, lo cual nos permitirá identificar las direcciones internucleares en forma directa. Para ello debe definirse la dirección normal a la muestra y las direcciones de máxima simetría en el plano de la superficie. Para ésto último debe medirse un espectro azimutal para un polar que coincida con una dirección de enfoque del cristal, por ej. a $\theta \approx 35^{\circ}$ en el caso de la superficie Si(111) (ver fig.4.5). Para ese polar el espectro azimutal exhibirá máximos y mínimos bien definidos, que se identifican con direcciones específicas del cristal. Para identificar la normal a la muestra deben medirse espectros polares en una dirección azimutal de máxima simetría, hasta superar la normal. De la simetría del espectro polar cerca de la normal y de la relación que guarda con los máximos en las direcciones de enfoque, podrá identificarse la normal. Debe prestarse atención previamente a que la muestra ingrese a la cámara que el eje de giro del portamuestras coincida con la normal a la muestra, de tal manera de garantizar la alineación del sistema. Esta manera de orientar la muestra tiene un error de $\pm 1^{\circ}$, y lo importante de destacar es que la muestra queda orientada en la misma disposición de medición. Otra forma de orientar es tomando patrones de LEED, para lo cual hay que mover la muestra para disponerla frente al cañón de electrones y de allí estimar las direcciones de máxima simetría, con lo cual el error en su determinación puede ser algo mayor. Los experimentos de Sb/Si(111) y Ga/Si(111) que fueron realizados en el LURE fueron orientados con espectros de difracción de fotoelectrones, mientras que los de $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$ y $\text{NH}_3/\text{Si}(111)$ que se realizaron en Berlín se orientaron con los patrones de LEED.

Una vez obtenida la superficie limpia y orientado el sustrato, se procede a la preparación de la muestra a caracterizar. Se deposita el material a adsorber, ya sea evaporando metales o dosificando moléculas gaseosas, que en los sucesivos capítulos se describirá para cada caso en particular. La prepa-

ración de la fase deseada es un punto clave. El hecho que el sistema a analizar deba prepararse *insitu*, exige hacerlo en forma precisa y rápida debido a que los tiempos en un laboratorio de sincrotrón son cortos. Uno debe calibrar la dosis en el caso de moléculas gaseosas o el cubrimiento en el caso de metales al momento de preparar la muestra en las condiciones que ofrece la cámara de preparación, ie. no puede uno de antemano en una campana distinta intentar calibrar la dosis depositada. Este procedimiento de ir depositando de a poco, ir viendo lo que se obtiene, hasta lograr la fase deseada puede llevar mucho tiempo. En cada estadio de deposición uno puede ir midiendo espectros de niveles internos y de la banda de valencia. Debe prestarse especial cuidado en ir midiendo en cada espectro el nivel de Fermi para luego tener una referencia fija en la secuencia de deposición. El nivel de Fermi de un semiconductor se mide en una muestra de Cu que está en contacto con la muestra semiconductor a caracterizar. La formación de la fase deseada debe constatarse por todos los medios disponibles. Los patrones de LEED, si bien no dan información estructural directa dan información de la periodicidad de la reconstrucción formada. La fotoemisión aplicada a los niveles internos del sustrato y del adsorbato medidos con buena resolución dan cuenta de cuantas componentes hay, si se condice con la reconstrucción que uno esperaría, etc. La presencia de estructuras electrónicas en un espectro de fotoemisión de la banda de valencia indica la formación de una fase ordenada, lo cual puede ayudar a determinar si se preparó bien la muestra.

A la hora de diseñar un experimento de fotoemisión resuelta en ángulo uno debe tomar una serie de decisiones a tal fin. En el caso de fotoemisión de niveles internos se puede elegir la energía más conveniente para optimizar los efectos de superficie dada la disponibilidad de radiación monoenergética en un amplio rango. Además estos efectos se aumentan cuando se mide a emisión fuera de la normal. Para cada energía seleccionada uno debe elegir la rejilla del monocromador, lo cual establece el flujo y la resolución en energía del haz incidente. En el caso de la banda de valencia, la alta resolución energética es crítica, porque uno busca medir solo excitaciones entre niveles ocupados y desocupados en forma discriminada. Uno también debe seleccionar el nivel de colimación del haz incidente, lo cual genera un compromiso entre tener alta intensidad y menor resolución o sacrificar la intensidad y lograr una mejor resolución en energía.

En un experimento de difracción de fotoelectrones para determinar la estructura atómica uno mide generalmente en el régimen a bajas energías cinéticas aplicado a un nivel interno del adsorbato. Para ello se debe medir el pico de fotoemisión del adsorbato con buena resolución en un comienzo para ver si no hay varias componentes del mismo, lo cual reflejaría o bien que hay distintos sitios de adsorción para dicho adsorbato, o que éste puede presentarse en distintos fragmentos en el caso de tratarse de moléculas. Para cada componente identificada, uno debería encontrar la modulación de difracción e identificar el sitio de adsorción correspondiente. De esto se desprende que la resolución energética requerida en la medición de estos niveles depende fuertemente de si hay una componente, en cuyo caso no haría falta tanta resolución, o si hay más de una, en cuyo caso medir con buena resolución es indispensable. La línea SU8 del LURE tiene muy buena resolución tanto del haz incidente como del sistema de detección, llegando a ser de $\sim 0.2 eV.$, mientras que en la estación de Berlín la resolución del

sistema del monocromador no es tan buena. A continuación debe decidirse que rejilla del monocromador utilizar. Los efectos de difracción de fotoelectrones se dan precisamente a energías del electrón tales que su longitud de onda asociada sea del orden de las distancias interatómicas, lo que se corresponde desde decenas de eV . hasta unos cientos de eV .. La rejilla es bueno que incluya un rango amplio de energías para poder incluir la mayor cantidad de estructuras de difracción en cada curva. En la estación de Berlín las rejillas incluyen un amplio rango de energías del fotón $\sim 400-900 eV$., y en la estación del LURE las rejillas para realizar experimentos de difracción cubren los rangos de $140-300 eV$., $275-600 eV$. y $500-900 eV$.. Para decidir en qué rango de energías medir las curvas de difracción, debe prestarse atención al fondo sobre el cual estarán montados los picos de fotoemisión del adsorbato. Debe evitarse que en la región del espectro a barrer haya demasiadas estructuras electrónicas, como los picos Auger del Si en el ejemplo analizado en la sección 2.3.1. En ese caso, para poder ajustar y extraer el fondo de los espectros de fotoemisión debe medirse en un amplio rango alrededor del pico considerado. Además, debe seleccionarse adecuadamente el nivel del adsorbato a medir, tratando de evitar aquellos niveles que exhiban una sección eficaz de fotoionización con variaciones apreciables con la energía.

Las curvas de modulación de difracción en función de la energía del fotón incidente se miden sobre los ejes azimutales de máxima simetría, variando los ángulos polares. A priori uno no conoce la estructura del adsorbato, pero a través de las simetrías de la fase formada uno puede llegar a suponer la dirección de enlace del adsorbato y su primer vecino. Es conveniente medir en esas direcciones debido a que la modulación de difracción tendrá una fuerte contribución de retrodispersión. La estructura atómica del sistema se resolverá mejor cuanto mayor sea la cantidad de curvas con estructuras de difracción definidas. El proceso de medición puede llevar mucho tiempo. En el ejemplo de la sección 2.3.1 medir cada curva tomó ~ 4 horas, y tiene 200 espectros de fotoemisión, lo cual significa que cada espectro demoró un minuto. En este experimento se midieron en total 16 curvas de difracción, de las cuales se analizaron 9. Quiero enfatizar a raíz de lo recién expuesto la imperiosidad de contar con una estación experimental preparada para medir difracción de fotoelectrones, sobre todo en relación a la automatización de procesos.

Capítulo 4

Determinación de la estructura atómica de la superficie Si(111) pasivada con Sb por difracción de fotoelectrones

4.1 Introducción

El objetivo de esta tesis es indagar sobre los mecanismos de interacción de átomos y moléculas con la superficie de Si a través de estudiar la estructura electrónica y atómica de dichos sistemas. En particular, en el presente capítulo y en los dos capítulos sucesivos presentamos estudios de la estructura atómica aplicando la técnica de difracción de fotoelectrones y en el último capítulo presentamos un estudio de la estructura electrónica aplicando la técnica de fotoemisión resuelta en ángulo.

Al adsorberse 1ML de antimonio (Sb) sobre la superficie Si(111)7x7 a 650°C se remueve la reconstrucción 7x7 [16] y se produce un acomodamiento tal que el sustrato queda terminado como en el volumen con una periodicidad 1x1 y se forma una reconstrucción $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ ($\sqrt{3}$ de aquí en más). Esta fase es estable, ordenada y de muy escasa reactividad, lo cual genera interés en la posibilidad de crecer interfaces abruptas. El estudio de los mecanismos de interacción de Sb con superficies semiconductoras y metálicas reviste gran interés ya que éste se usa como pasivante y como surfactante durante el crecimiento epitaxial de varios sistemas como el Ge sobre Si(111) [50] y Si(100)[51], Ag sobre Si(111)[52] y Ag(111)[53] y Co sobre GaAs(110)[54]. Además, el Sb es un importante dopante usado durante el crecimiento epitaxial del Si por MBE. Por el interés que suscita conocer la interacción de Sb en relación al Si, y a los fines de explorar las capacidades de la técnica de difracción de fotoelectrones sobre superficies semiconductoras, realizamos un completo estudio de la estructura atómica de la reconstrucción $\sqrt{3}$ que forma el Sb sobre la superficie Si(111).

La reconstrucción $\sqrt{3}$ está compuesta por trímeros de Sb, cada átomo del trímero satura un enlace suelto del Si y además está unido a los dos Sb restantes del trímero. De esta manera cada átomo de Sb cuya valencia es V utiliza un electrón para saturar el enlace suelto del Si, dos electrones para saturar

los enlaces con los dos Sb restantes del trímero, y le resta un orbital lleno compuesto por dos electrones. Hay dos sitios inequivalentes en la superficie Si(111)1x1 donde los trímeros pueden localizarse, según los modelos T4 y H3 que se muestran en la fig.4.1. La diferencia entre ambos modelos radica, además de la relajación del sustrato, en que cada Sb del trímero está levemente inclinado respecto de la normal hacia sitios T4 o H3 de la superficie Si(111)1x1, lo cual ocasiona que en un modelo u otro los trímeros se vean rotados en 180^0 . Otra diferencia importante es que el trímero está sobre un átomo de Si de la segunda capa en el modelo T4 y no así en el modelo H3.

Notar que, independientemente de si el sitio de adsorción es H3 o T4, esta reconstrucción $\sqrt{3}$ puede considerarse como una pequeña distorsión de una reconstrucción 1x1. Por lo tanto, la diferencia energética entre situar los trímeros de Sb en sitios T4 o H3 debe ser muy pequeña, tal como se confirma en cálculos de energía total [55]. Sin embargo, las imágenes de STM de esta superficie $\sqrt{3}$ muestran a todos los trímeros orientados en la misma dirección indicando que sólo uno de estos sitios es posible. Por lo tanto la diferencia de energía entre ubicar a los trímeros de Sb en sitios T4 o H3 es suficiente para que no se produzca una coexistencia de fases. El principal propósito de este trabajo es determinar en cuál de los dos sitios se adsorbe el Sb.

Esta reconstrucción fue investigada usando distintas técnicas experimentales [56, 57, 58, 59] que la describen cualitativamente. Kim et al.[60] hizo un estudio de la estructura atómica de esta reconstrucción con SXRD que proporcionó una fuerte evidencia sobre la existencia de los trímeros y que favorece al modelo T4. Este trabajo es el único estudio previo cuantitativo de la estructura atómica, aunque es limitado y no existen estudios de LEED que es la técnica estandar de determinación estructural en superficies. En este trabajo aplicamos la técnica de difracción de fotoelectrones, la cual ha sido ampliamente usada sobre sustratos metálicos pero no sobre semiconductores, en sus dos regímenes de trabajo en un completo estudio de la estructura atómica de este sistema con la posibilidad de comparar nuestros resultados con trabajos previos. El objetivo de este estudio, además de discriminar entre los sitios T4 y H3, es conocer la técnica de difracción de fotoelectrones, sus potencialidades y limitaciones, siendo que es la primera vez que utilizo esta técnica. Discriminar entre sitios T4 y H3, cuya diferencia es tan sutil, representa un desafío. En este trabajo se demuestra que la técnica de difracción de fotoelectrones es capaz de discriminar entre ambos modelos.

En el estudio que presentamos a continuación se determinó cuantitativamente la estructura atómica de la reconstrucción $\sqrt{3}$ que forma el Sb sobre la superficie Si(111)7x7. Para dilucidar esta estructura se utilizó la técnica de difracción de fotoelectrones en los dos regímenes de trabajo descritos en la sec.2.3.1 donde a bajas energías cinéticas domina el efecto de retrodispersión y a altas energías cinéticas lo hace el efecto de enfoque hacia adelante. Específicamente, se midieron los patrones de difracción del nivel Si 2*p* en el régimen de alta energía cinética en función del ángulo azimutal para estudiar la secuencia de apilamiento del sustrato, e indagar sobre posibles fallas en el mismo. Cabe recordar que en la reconstrucción del Si(111)7x7 la mitad de la celda unidad presenta una falla de apilamiento en su estructura, y la otra mitad de Si termina como en el volumen (ver fig.1.6), además estudios teóricos de Gottschalk et al. [61] predicen que no cuesta mucho energéticamente la formación de una delgada capa

de LEED bien definidos.

La muestra de Si(111)7x7 se orientó usando la técnica de difracción de fotoelectrones en el régimen de altas energías cinéticas (XPD) aplicado al nivel Si2*p*, como está explicitado en el capítulo 3. Una de las ventajas que exhibe esta forma de orientar la muestra es que uno discrimina entre las direcciones $[11\bar{2}]$ y $[\bar{1}\bar{1}2]$ que no son equivalentes en la estructura de diamante a pesar que cada capa tiene una simetría hexagonal, debido esencialmente a que la simetría real del Si(111)1x1 es cada 120° como puede observarse en la fig.4.1 y no cada 60° . En los patrones de LEED uno no puede distinguir entre estas dos orientaciones inequivalentes y para aplicar la técnica de difracción de fotoelectrones es imperioso orientar bien la muestra, y máxime en este caso donde la única diferencia entre un modelo u otro radica sólo en la orientación y ubicación de los trímeros.

Para indagar la secuencia de apilamiento del sustrato de Si en la reconstrucción $\sqrt{3}$, se midió la intensidad de fotoelectrones del nivel Si 2*p* irradiando la muestra con $h\nu=600$ eV., con lo cual resulta que la energía cinética de los fotoelectrones es de ≈ 500 eV.. A estas energías la amplitud de dispersión elástica sólo es importante en las direcciones de enfoque hacia adelante 2.3.1, lo cual nos permite identificar los ejes internucleares del sustrato. Para ello se midió la intensidad del pico de fotoemisión del Si2*p* usando una energía de fotón de 600 eV. como función de los ángulos azimutales en los siguientes ángulos polares: 35° , 51° , 63° y 73° cubriendo un rango de 180° con un paso de 3° . En los patrones de difracción del Si se observaron picos intensos en las direcciones de enfoque hacia adelante a lo largo de los ejes cristalográficos $\langle 011 \rangle$ (a 35° de la normal en la dirección azimutal $\langle 11\bar{2} \rangle$) (fig.4.4).

Para determinar la estructura atómica en forma cuantitativa se midieron curvas de difracción dependientes de la energía del nivel Sb 4*d* para diferentes ángulos polares entre 0° y 40° a lo largo de los azimutales $[11\bar{2}]$, $[\bar{1}\bar{1}2]$ y $[1\bar{1}0]$. En la figura 4.2 se muestra la modulación de los picos de fotoemisión medidos a emisión normal, donde es evidente que están montados sobre un fondo que tiene un mínimo. Ciertamente, este mínimo proviene de la sección eficaz de fotoionización atómica, que es la curva superpuesta a la modulación de los picos de fotoemisión. La sección eficaz de fotoionización atómica fue calculada a partir de los elementos de matriz de transición del estado ligado inicial 4*d* a los estados no ligados *f* y *p* [63] que se muestran en la fig.4.3. Para el caso de radiación polarizada, la misma se describe como

$$\frac{d\sigma_{nl}(E_{cin})}{d\Omega} = \left(\frac{\sigma_{nl}(E_{cin})}{4\phi}\right)[1 + \beta_{nl}(E_{cin})P_2(\cos(\gamma))] \quad (4.1)$$

donde $\sigma_{nl}(E_{cin})$ y $\beta_{nl}(E_{cin})$ son funciones de los elementos de transición $R_{l\pm 1}$ y γ es el ángulo entre el vector polarización de la radiación incidente y la dirección de emisión. $R_{l\pm 1}$ son integrales de la distribuciones radiales de densidad de carga del estado inicial ligado $P_{n,l}(r)$ y del electrón libre $P_{E_{kin},l\pm 1}(r)$. En términos generales, cuando $P_{n,l}(r)$ tiene un nodo en su distribución radial, la sección eficaz de fotoionización exhibe un mínimo denominado *mínimo de Cooper*. En este caso, el nivel 4*d* tiene un nodo en su distribución radial que ocasiona que la sección eficaz de fotoionización de dicho nivel tenga un mínimo a la energía cinética de 130 eV.

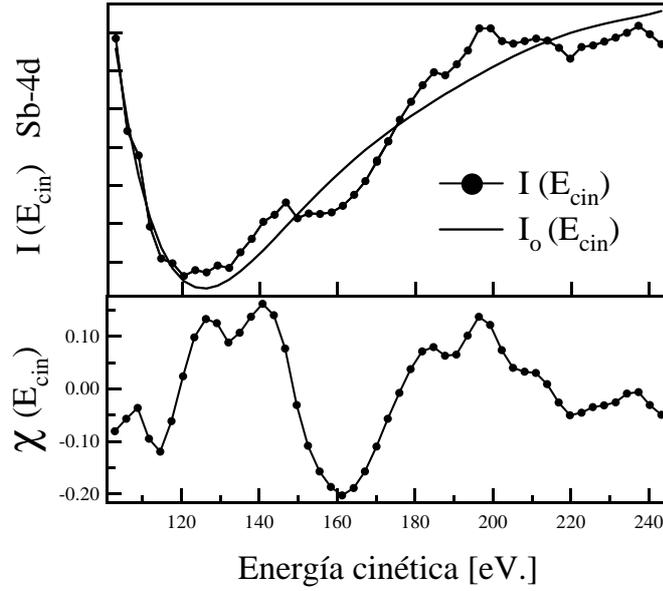


Figura 4.2: Ilustración del proceso de normalización de una curva de modulación de difracción a emisión normal del nivel Sb-4d. En el panel superior se muestra la intensidad de las áreas de los picos de fotoemisión del nivel Sb-4d medidos (curva de círculos llenos) junto a una parametrización de la sección eficaz de fotoemisión (curva continua). En el panel inferior se muestra la modulación de difracción experimental luego de ser normalizada.

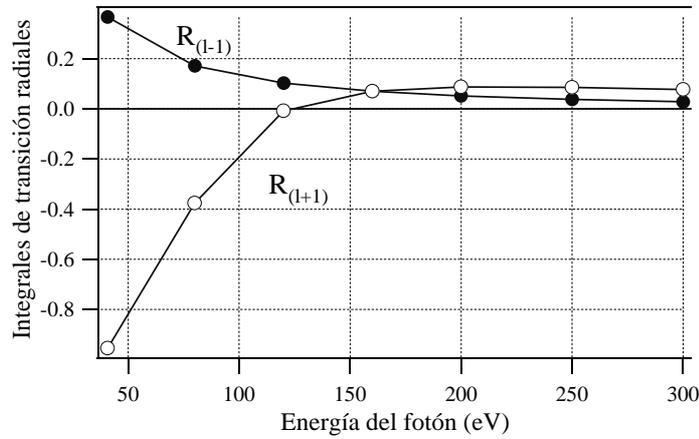


Figura 4.3: Elementos de matriz de transición $R_{l\pm 1}$ del Sb del estado ligado inicial $4d$ a los estados no ligados f y p [63].

La obtención de la modulación de difracción se dificulta por la presencia de este mínimo de Cooper. Aquí no se puede aplicar el procedimiento usual descrito en la sec.2.3.2 donde I_o es una función suave. En este caso en particular, se sustrajo la dependencia de $I(\vec{k})$ con la sección eficaz de fotoionización normalizándola con la sección eficaz calculada teóricamente y luego se sustrajeron las restantes depen-

dencias normalizandola con una curva suave. Dado que la presencia de este mínimo puede introducir errores en la normalización que afecten la señal de difracción, se consideró la modulación experimental a partir 130 eV. Una vez aplicado este procedimiento a todas las curvas, se consideraron para la determinación estructural sólo aquellas que poseen una fuerte modulación de difracción, ie, aquellas en las direcciones de emisión a 0° , 10° y 30° a lo largo del azimutal $[11\bar{2}]$ y a $(10^\circ, [\bar{1}12])$ para evitar considerar estructuras de difracción expúreas.

Observar que la sección eficaz de fotoionización para una fuente de radiación polarizada, como lo es la radiación sincrotrón, depende del ángulo entre el vector polarización de la radiación incidente y la dirección de emisión. En suma, la sección eficaz de ionización depende tanto de la energía del fotón incidente (y por lo tanto de la energía cinética del fotoelectrón) como de la dirección polar de emisión, ya que los movimientos del detector se usan para variar el ángulo polar respecto de la normal a la muestra. La sección eficaz de ionización no depende de la dirección azimutal ya que los barridos azimutales en este experimento se logran sólo rotando la muestra, no modificando la dirección de detección. Luego, los espectros de difracción azimutales no tienen dependencia con la sección eficaz de fotoionización, y se normalizan directamente con una curva constante o lineal, pero siempre con una suave dependencia respecto del ángulo azimutal.

4.3 Análisis y resultados

4.3.1 Secuencia de apilamiento del sustrato

Para estudiar la secuencia de apilamiento del sustrato de Si en la reconstrucción $\sqrt{3}$ se utilizó el régimen de altas energías cinéticas, en el cual, como se explicitó en la sec.2.3.1, el enfoque hacia adelante es el efecto dominante. Cuando la dirección de observación coincide con el eje internuclear de una cadena de átomos se observará un fuerte aumento de la intensidad de fotoelectrones emitidos, lo cual nos permitirá identificar la secuencia de apilamiento del sustrato.

La secuencia de apilamiento del sustrato de Si en la reconstrucción $\sqrt{3}$ se estudió analizando las curvas de difracción del nivel Si2p en función del ángulo azimutal para los ángulos polares 35° y 73° (ver fig.4.5). Como en este estadio del estudio todavía no conocemos las posiciones del Sb y según se verá en la próxima sección estas curvas dependen débilmente de la posición de los átomos de Sb, en las simulaciones téoricas se modeló la interface Sb/Si(111) por una superficie limpia Si(111)1x1 sin relajar. Una vez que se determinó la secuencia de apilamiento del sustrato, se analizaron las curvas de difracción provenientes del nivel Sb4d para determinar la posición en que se adsorben los átomos de Sb. Finalmente, se simularon nuevamente los patrones de difracción del nivel Si2p pero esta vez incorporando los átomos de Sb en el cluster considerado además de las relajaciones en el sustrato, donde efectivamente comprobamos que no hay muchos cambios respecto de considerar sólo el sustrato sin relajar.

Para determinar la secuencia de apilamiento del sustrato de Si en la reconstrucción $\sqrt{3}$ se propusieron cuatro secuencias en las cuales se modifica el apilamiento en las cuatro últimas capas de Si en todas

sus posibilidades (fig.4.4). En las estructuras F1 y F3 se observa una falla de apilamiento en la primera y tercera capa de silicio, respectivamente. En F2 se muestran dos fallas de apilamiento, tanto en la primera como en la tercera capa de silicio. Notar que la formación de una falla de apilamiento produce una delgada capa de wurzita.

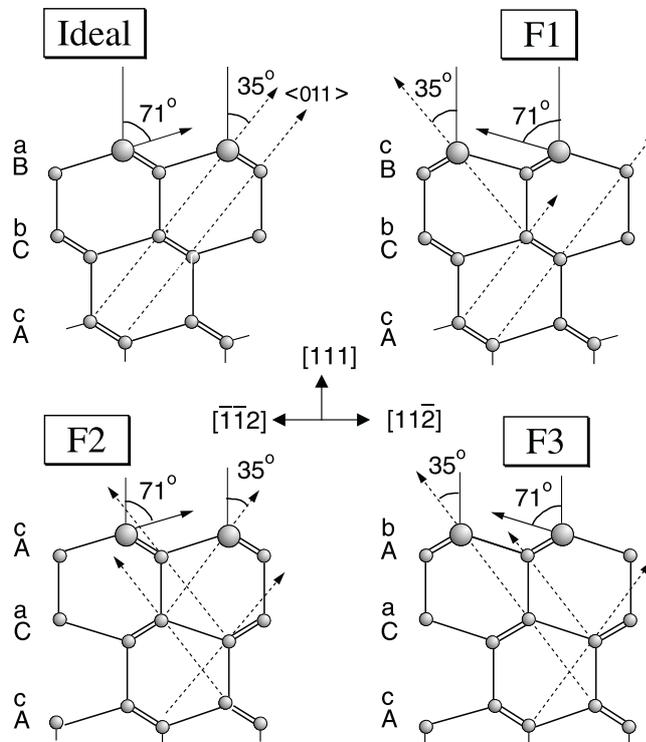


Figura 4.4: Vista lateral de la superficie de Si(111)1x1 limpia donde la secuencias de apilamientos varían. La superficie ideal que está ilustrada arriba a la izquierda sigue la secuencia de apilamiento del Si de volumen. Las líneas de punto muestran las cadenas a lo largo de las direcciones cristalográficas $\langle 011 \rangle$. Las restantes superficies mostradas, F1, F2 y F3 muestran fallas en su apilamiento.

En la fig.4.5 se compara la modulación de difracción experimentales del nivel Si $2p$ a ángulos polares de 35° y 72° con las correspondientes curvas teóricas calculadas para las cuatro secuencias de apilamiento mostradas en la fig.4.4. Se simularon dichas estructuras con el código de cálculo desarrollado por Van Hove[43], en el cual se consideró dispersión múltiple hasta cuarto orden con un corte de 1×10^{-2} y la aproximación de Rehr Albers hasta segundo orden. En el cálculo de cada modulación de difracción se considera la contribución de los emisores contenidos en la celda unidad de la reconstrucción superficial. En este caso en particular, donde la modulación de difracción proviene del sustrato cuya periodicidad es 1x1, se sumaron las contribuciones de un átomo de Si proveniente de cada capa de Si. Para reproducir los patrones de difracción a $\theta = 73^\circ$ se consideraron 4 capas de Si y a $\theta = 35^\circ$ 6 capas de Si. Para cada caso se verificó la convergencia de la modulación de difracción con el número de capas.

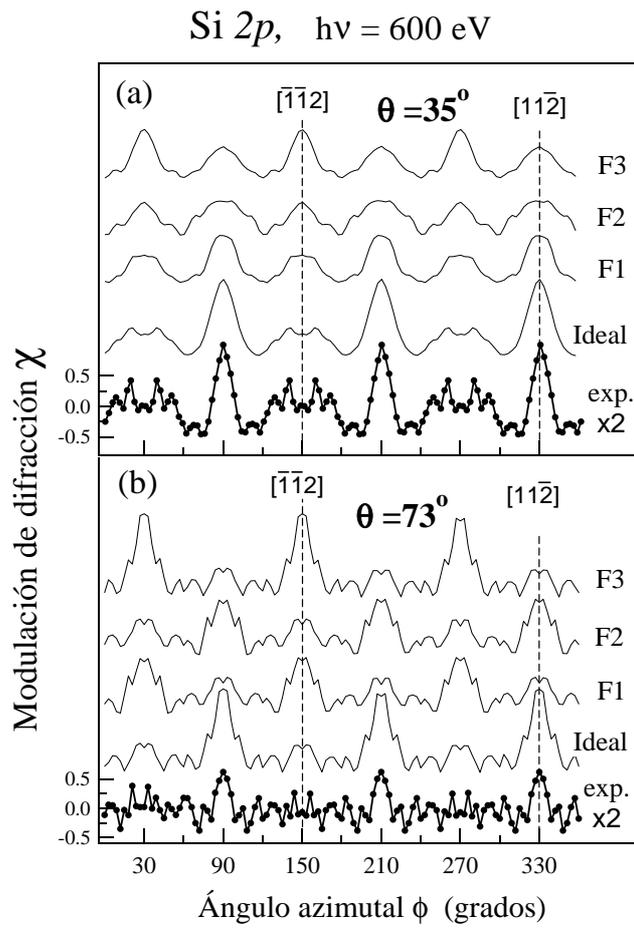


Figura 4.5: Comparación de las curvas de difracción del Si 2p en la superficie $\sqrt{3}$ en función del ángulo de emisión azimutal, con los cálculos correspondientes a las diferentes estructuras del Si(111)1x1 que se muestran en la fig.4.4. Los paneles (a) y (b) muestran los patrones de difracción azimutales obtenidos en los ángulos polares de emisión 35° y 73° respectivamente. Notar que los patrones experimentales han sido simetrizados para cubrir el rango de 360° .

A $\theta = 73^\circ$ los patrones de difracción están completamente determinados por la orientación de la última bicapa de silicio. Como puede verse en la fig.4.5(b) cada curva de difracción muestra tres picos intensos cada 120° . Estos picos se originan por un efecto de enfoque hacia adelante de los fotoelectrones emitidos de la segunda capa por el potencial atractivo de los átomos de Si de la primera capa. Específicamente, estos picos indican la orientación de los enlaces Si_1-Si_2 (ver fig.4.6). Del análisis sobre este azimutal, podemos descartar los modelos F1 y F3 que predicen picos intensos en la dirección $[\bar{1}\bar{1}2]$, y no donde aparecen en el experimento ($[11\bar{2}]$). La estructura con el apilamiento ideal y F2 son consistentes con el patrón de difracción observado en el azimutal $\theta = 73^\circ$.

Para discriminar entre la secuencia ideal y F2 analizamos el azimutal a $\theta = 35^\circ$, con el cual cla-

Tabla 4.1: Resumen de los factores R_d obtenidos entre las curvas teóricas correspondientes a los distintos modelos y las experimentales de la fig.4.5

	Ideal	F1	F2	F2
35°	0.20	0.33	0.77	0.95
73°	0.39	0.75	0.40	0.76

ramente podemos descartar el modelo F2. En la tabla 4.1 se muestran los valores de R_d para las distintas secuencias descritas en la fig.4.4, los cuales son bien distinguibles entre ellos. La superficie con apilamiento ideal es la que mejor reproduce los datos experimentales. El acuerdo entre esta curva y el experimento es muy bueno, indicado por el factor $R_d=0.20$. Es destacable que el sustrato terminado como en el volumen no sólo explica los máximos intensos en las direcciones $\langle 11\bar{2} \rangle$, sino que describe las estructuras entre ellos. En las simulaciones los picos obtenidos en las direcciones $\langle 11\bar{2} \rangle$ se debe a efectos de enfoque hacia adelante a lo largo de los ejes cristalográficos $\langle 011 \rangle$ (ver fig.4.4). Como puede observarse en la fig.4.5 la intensidad de estos picos decrece cuando uno considera el apilamiento ideal hacia el apilamiento F3 debido al hecho que en las estructuras con fallas de apilamiento las cadenas de átomos a lo largo de los ejes cristalográficos $\langle 011 \rangle$ se rompen produciendo nuevas direcciones de enfoque corridas en 60° respecto de las originales. Este hecho puede ser observado en la fig. 4.4, donde las flechas de puntos que indica las direcciones de enfoque es recta en el caso de la estructura ideal, y cortada en F1, F2 y F3.

Los patrones de difracción del nivel Si $2p$ a ángulos polares de 35° y 73° contradicen la existencia de fallas de apilamientos inducidas por la formación de la fase $\sqrt{3}$ en las dos primeras bicapas del sustrato de Si. Las curvas experimentales se reproducen muy bien con el modelo del sustrato Si(111)1x1 terminado como en el volumen (fig.4.5).

4.3.2 Determinación cuantitativa de la estructura atómica

Se realizaron cálculos de dispersión múltiple con el código de V. Fritzsche para simular las curvas de difracción del nivel Sb-4d según los modelos T4 y H3. En el cálculo de cada modulación se sumaron las contribuciones de los tres emisores de Sb contenidos en la celda unidad $\sqrt{3}x\sqrt{3}$. Atendiendo a las simetrías del sistema, se simplificaron los cálculos, ya que en el plano de medición dos de los emisores contribuyen en la misma intensidad. Siguiendo el procedimiento de prueba-error se optimizó el ajuste de los modelos propuestos con el experimento. Las fig.4.7 y 4.8 muestran la comparación entre las curvas de difracción experimentales y las curvas teóricas correspondientes al mejor ajuste logrado para los modelos T4 y H3, respectivamente. Observando estos ajustes se ve claramente que los trímeros de Sb están situados en sitios T4.

La estructura superficial de la reconstrucción $\sqrt{3}$ se describe a través de los parámetros ilustrados en la fig.4.6. Y_{Sb} es la coordenada paralela a la superficie del átomo Sb_1 relativo al centro del trímero. La longitud y el ángulo polar (R, θ) del enlace (Sb-Si) define la ubicación de los átomos de Si de

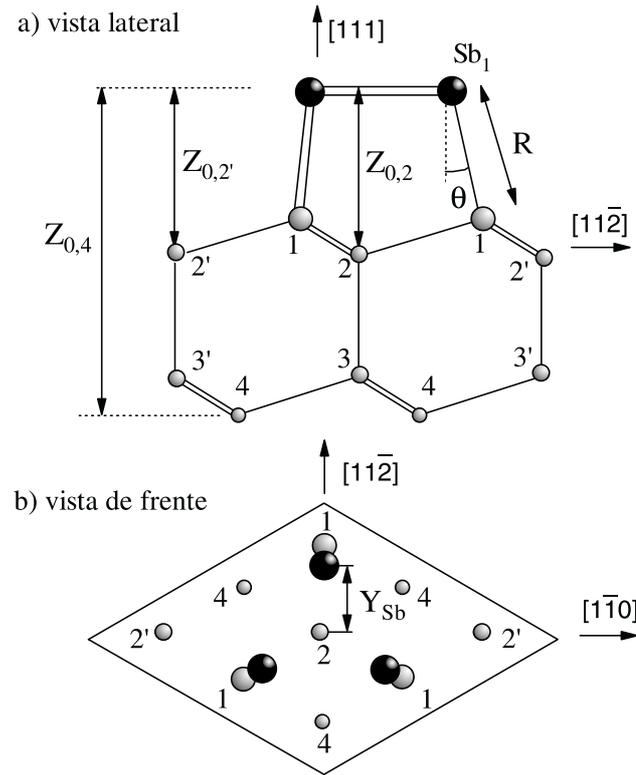


Figura 4.6: Representación esquemática del modelo T4 en la reconstrucción Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sb (1 ML). En a) se muestra una vista lateral y en b) una vista de frente. Los círculos vacíos representan a los átomos de Si y los llenos a Sb.

la primera capa respecto del Sb. En el caso del modelo T4, la segunda y tercera capa de Si tienen dos sitios inequivalentes cada una dentro de la celda unidad. Para estos átomos sólo se permitieron desplazamientos verticales relativos al Sb a través de los parámetros $Z_{O,2}$ y $Z_{O,2'}$ ($Z_{O,3}$ y $Z_{O,3'}$) para la segunda (tercera) capa de Si. Los desplazamientos laterales están impedidos por consideraciones de simetría. En el caso del modelo H3 la segunda y tercera capa de Si contiene un átomo inequivalente por celda unidad, pero la simetría de la superficie es compatible tanto con movimientos verticales como laterales de dicho átomo. Luego, para cada modelo ajustado, se usaron dos parámetros para cada una de las primeras tres capas de Si. Finalmente el parámetro $Z_{O,4}$ mide la distancia entre el primer átomo del volumen (la cuarta capa de Si) y la capa de Sb.

Las curvas teóricas de difracción se calcularon usando elementos de matriz de transición radiales variables con la energía entre el estado inicial d y los estados finales p y f [63]. La optimización de ambos modelos se hizo a través de la minimización del factor de confiabilidad estandar R_m y de un nuevo factor R_d que hemos definido especialmente para este estudio [44] en la sec.2.3.2). Este nuevo factor mide el grado de acuerdo de la *forma* entre las estructuras de difracción teóricas y experimentales a través de comparar la derivada primera de ambas. La definición de este factor permitió aumentar la

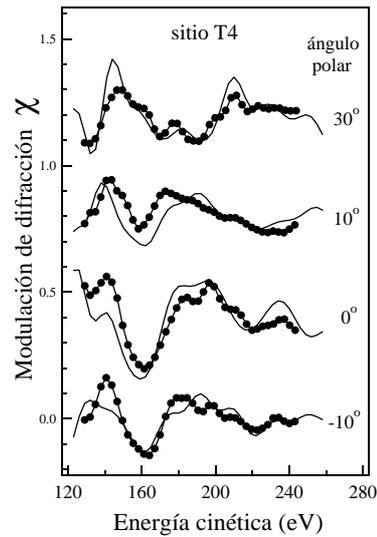


Figura 4.7: Comparación de las curvas de difracción dependientes de la energía experimentales (círculos llenos) del nivel Sb $4d$ con las curvas teóricas correspondientes al mejor ajuste del modelo T4. Los ángulos polares positivos (indicados a la derecha) se midieron a lo largo del azimutal $[11\bar{2}]$, y los negativos a lo largo del azimutal $[\bar{1}12]$

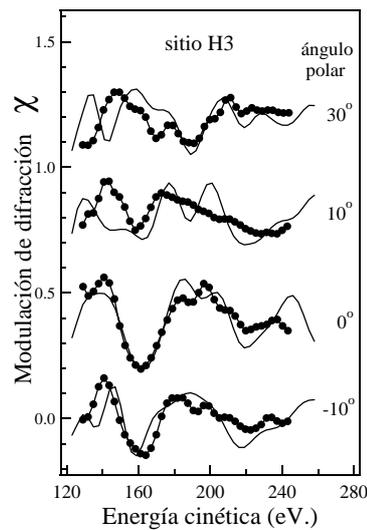


Figura 4.8: Similar a la fig.4.8 pero para el modelo H3

sensibilidad de la técnica al definir los parámetros ajustados con mayor precisión. Los parámetros no estructurales como la altura de la barrera superficial V_{0r} y los factores de Debye-Waller (DW) también se ajustaron para optimizar la calidad del acuerdo. Los valores determinados para V_{0r} fue de 11.5 eV ., y para las desviaciones cuadráticas medias $\langle u^2 \rangle$ de los átomos de Si y Sb fue de 0.0035 \AA^2 y 0.005

\AA^2 , respectivamente. En la fig.4.9 mostramos como varían los factores de confiabilidad R_d y R_m con los parámetros estructurales que esta técnica define con mayor precisión, que son las distancias de enlace Sb-Si₁ y el ángulo de enlace respecto de la normal $\theta(\text{Sb} - \text{Si}_1)$. Los errores asignados a estas variables se hizo como se explicitó en la sección 2.3.2. Se calcularon las varianzas asociadas a R_d y R_m , que se adicionaron a los mínimos de dichos valores que están representados por las curvas horizontales. Los valores de los parámetros contenidos entre dichas curvas determinan su error. En la fig.4.9b) se hace evidente la mayor sensibilidad del factor de confiabilidad R_d . Notar que el ángulo $\theta(\text{Sb} - \text{Si}_1)$ se define con R_d y no con R_m . Este mismo procedimiento se aplicó a todos los parámetros definidos en la fig.4.6.

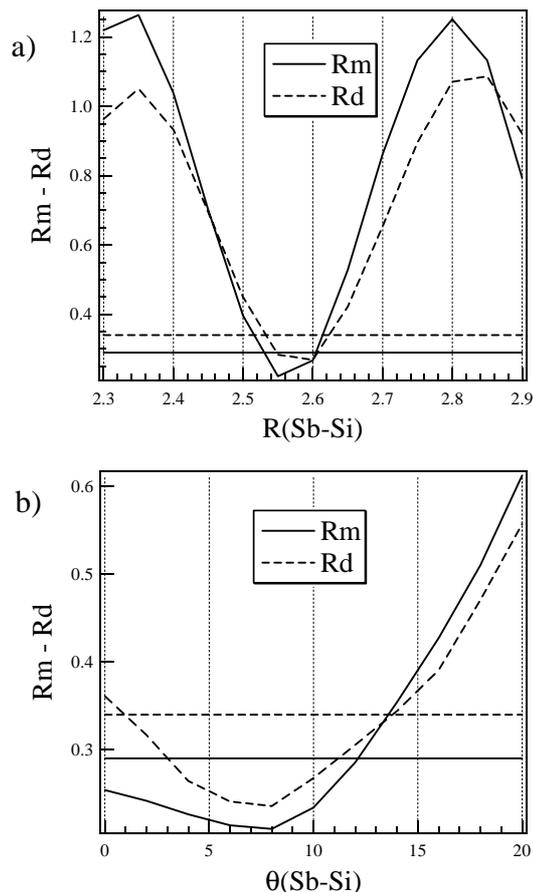


Figura 4.9: Dependencia de los factores de confiabilidad R_d y R_m con de la distancia Sb-Si₁. en el panel a) y con el ángulo de enlace respecto de la normal $\theta(\text{Sb} - \text{Si}_1)$ en el panel b).

El factor R_d (R_m) obtenido para el modelo T4 y H3 son 0.23 (0.24) y 0.46 (0.37), respectivamente (ver tabla 4.2). Notar nuevamente que el factor de confiabilidad R_d discrimina mejor entre un modelo y otro. De este análisis podemos concluir que los datos de difracción dependientes de la energía contradicen el modelo H3 y son consistentes con el modelo T4. Como puede verse en las fig. 4.7 y 4.8, ambos modelos reproducen las curvas de difracción a los ángulos polares 0° y -10° , pero el modelo H3 falla

Tabla 4.2: Resumen de los factores R_m and R_d obtenidos entre las curvas teóricas y las experimentales dependiente de la energía de las fig. 4.7 y 4.8. Los valores R_d se muestran entre paréntesis.

	$(10^\circ, [\bar{1}\bar{1}\bar{2}])$	NE	$(10^\circ, [11\bar{2}])$	$(30^\circ, [11\bar{2}])$
T4	0.20 (0.24)	0.24 (0.11)	0.42 (0.31)	0.18 (0.26)
H3	0.32 (0.35)	0.11 (0.14)	0.65 (0.72)	0.76 (0.62)

Tabla 4.3: Resumen de los valores R_d calculados entre los patrones de XPD teóricos y experimentales de la fig. 4.10

	35°	51°	63°	73°
T4 site	0.26	0.45	0.30	0.32
H3 site	0.17	0.57	0.64	0.78

en reproducir las modulaciones a 10° y 30° a lo largo del azimutal $[11\bar{2}]$. A $\theta=0^\circ$ los átomos de Si_1 se encuentran en condición de retrodispersión, con lo cual la contribución principal a la señal de difracción provendrá de dichos átomos. Siendo así, ambos modelos darán curvas de difracción muy similares.

A ángulos cercanos a la normal sucede algo similar, aunque las modulaciones de difracción ya comienzan a distinguir entre un modelo y otro. A medida que nos alejamos más de la normal, en la modulación de difracción producida por los modelos T4 y H3 ya se separan las contribuciones individuales provenientes de cada átomo de Sb inequivalente de la celda unidad. Recordando que en el régimen de bajas energías la mayor contribución a la señal de difracción de un adsorbato proviene de un átomo en el cual el fotoelectrón se retrodispersa, y notando que el eje internuclear entre Sb_1 y Si_2 del modelo T4 está en el ángulo polar $\theta=28^\circ$ sobre el azimutal $[11\bar{2}]$, el mismo en que fue medida la curva a $\theta=30^\circ$, podemos sugerir que esta curva tiene una fuerte contribución debido a este proceso de retrodispersión en Si_2 , el cual no está presente en el modelo H3.

En conclusión, podemos afirmar que estas cuatro curvas de difracción discriminan entre un modelo y otro, y claramente respaldan al modelo T4.

Observar que en los ajustes realizados en el régimen de enfoque hacia adelante, sólo se consideró la contribución del sustrato de Si, ya que no se tenía la estructura del Sb. Si con la estructura encontrada en este análisis en el régimen de energía variable volvemos a recalcular las curvas de difracción variando el ángulo azimutal, se obtienen las curvas de la fig. 4.10. En este cálculo se consideraron, además de la capa de Sb, seis y cuatro capas de silicio para las curvas azimutales en las direcciones polares 35° - 51° y 63° - 73° , respectivamente. En la tabla 4.3 se comparan los patrones de difracción teóricos y experimentales para los modelos T4 y H3, siendo el primero el que provee el mejor acuerdo.

Este resultado muestra la consistencia de nuestro análisis. La capa de Sb sólo influye debilmente en los espectros azimutales, y las diferencias encontradas entre los modelos T4 y H3 se deben principalmente a relajaciones del sustrato de Si.

La tabla 4.4 resume los valores óptimos para los parámetros determinados en este trabajo, y se los compara con el modelo derivado del análisis SXRD[60]. En el presente estudio los errores de los

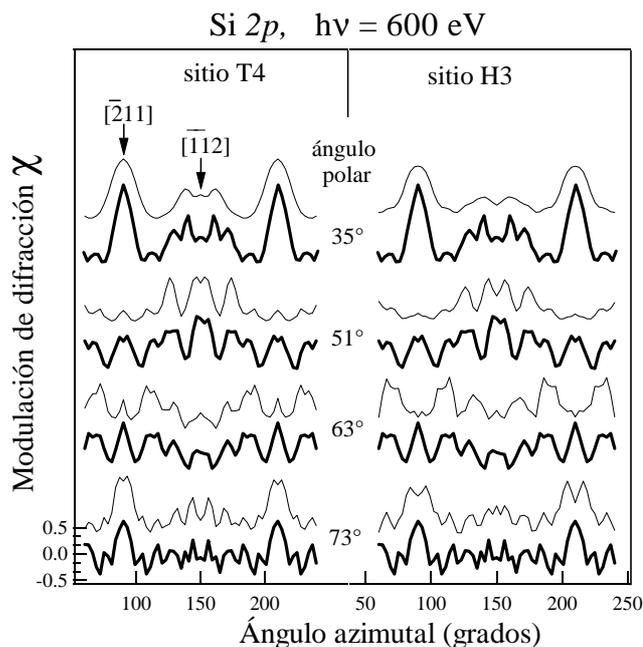


Figura 4.10: Comparación de los patrones de difracción del pico de fotoemisión Si 2p en la fase ($\sqrt{3}$ en función del ángulo azimutal, con simulaciones teóricas para las estructuras óptimas H3 y T4 derivadas del ajuste de los datos de difracción dependientes de la energía. Todas las curvas experimentales en esta figura están multiplicadas por 2.

parámetros fueron estimados de acuerdo a la descripción dada en la sec. 2.3.1d). En general hay un buen acuerdo entre los parámetros derivados de este análisis y del trabajo de SXR, siendo la diferencia más importante la distancia de enlace $Sb - Si$, el parámetro definido con más precisión en este estudio. El valor obtenido en este trabajo (2.58 ± 0.04 Å) se compara muy bien con la suma de los radios covalentes del Si y el Sb (1.17 y 1.44 Å, respectivamente) y con la longitud determinada para este enlace en la superficie Si(100)2x1-Sb usando SEXAFS [58] (2.63 ± 0.04 Å). Este resultado está también en completo acuerdo con el valor de 2.56 Å obtenido teóricamente por Martenson et al.[62]. El espaciado Z_{O1} entre la capa de Sb y la primera capa de Si fue determinado en este trabajo en (2.55 ± 0.06) Å, en excelente acuerdo con el valor (2.53 ± 0.10) Å derivado de un estudio de XSW [58]. Otro parámetro relevante en esta reconstrucción es la longitud del enlace Sb-Sb, relacionada directamente con el parámetro Y_{Sb} . En general la sensibilidad de los datos de difracción de fotoelectrones es más baja respecto de desplazamientos laterales que verticales, debido al angosto rango de ángulos polares cubiertos por los datos experimentales. Sin embargo, los resultados obtenidos en este estudio para la distancia de enlace (Sb-Sb) es de $[2.94(+0.07/-0.17)]$ Å, que está en completo acuerdo con el obtenido en un estudio de SXR [60], (2.92 ± 0.01) Å.

Tabla 4.4: Resumen de los valores de los parámetros estructurales para la superficie Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) $R30^\circ$ -Sb(1ML) que producen el mejor ajuste a las curvas experimentales de difracción comparados con los valores correspondientes a un estudio de SXRD. Los parámetros marcados con asterisco fueron deducidos de los parámetros dados en dicho trabajo.

parámetro	estructura en este trabajo	SXRD (Ref. [60])
Y_{Sb}	1.7 (+0.04/-0.10) Å	1.688 (± 0.003) Å
$R(Sb - Si)$	2.58 (± 0.04) Å	2.47 (± 0.04) Å
$\theta(Sb - Si)$	8° (+4/ - 6)°	(9.5°)*
$Z_{O,1}$	2.55 (± 0.06) Å	2.437 (± 0.017) Å
$Z_{O,2}$	3.45 (± 0.07) Å	(3.40 Å)*
$Z_{O,2'}$	3.17 (± 0.14) Å	(3.30 Å)*
$Z_{O,3}$	5.65 (± 0.15) Å	(5.60 Å)*
$Z_{O,3'}$	5.65 (± 0.10) Å	(5.63 Å)*
$Z_{O,4}$	6.45 (± 0.07) Å	(6.41 Å)*

4.4 Discusión

En este trabajo presentamos un detallado análisis de la estructura atómica de la interfaz Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) $R30^\circ$ -Sb por difracción de fotoelectrones en sus dos regímenes de trabajo.

En el régimen de altas energías cinéticas se llevó a cabo una caracterización del sustrato en el cual se indagó sobre posibles fallas en la secuencia de apilamiento del mismo. Este estudio nos muestra que no hay falla de apilamiento en esta reconstrucción y también la potencialidad de la técnica para discriminar entre distintos apilamientos. Las fallas de apilamiento acumulan una mayor densidad de carga, con lo cual generan una mayor inestabilidad del sistema. Si no hay una ganancia energética por otro lado, como por ej. el aumento de la interacción coulombiana en sistemas compuestos tipo III-IV (Chou et al. [21]), o la formación de las paredes de dímeros en la reconstrucción Si(111)7x7, esta falla de apilamiento no toma lugar. Sin embargo, la adsorción de Sb genera una falla de apilamiento en redes fcc al usar el Sb como surfactante durante el crecimiento de Ag sobre Ag(111) y al adsorberlo sobre Cu(111). En el sistema Sb sobre Si(111) encontramos que no hay falla de apilamiento.

El régimen a bajas energías cinéticas se aplicó al nivel Sb4d para discriminar el modelo de adsorción, T4 o H3. A pesar que estos modelos son muy parecidos entre si, aplicando la técnica de difracción de fotoelectrones, la información contenida en la modulación de difracción son suficientes para discriminar entre ambos modelos favoreciendo claramente al modelo T4. Este hecho nos habla de la sensibilidad de la técnica y nos muestra su fortaleza como herramienta para realizar estudios estructurales. En el proceso de ajuste de esta estructura se introdujo un nuevo factor de confiabilidad R_d lo cual nos permitió distinguir con precisión los parámetros que mejor ajuste logran. El factor R_d definido por primera vez en este trabajo representa un claro aporte al desarrollo de la metodología de este trabajo, ya que se demuestra su mayor sensibilidad para definir los parámetros ajustados, lo cual nos permitió

distinguir entre los modelos T4 y H3.

La distancia de enlace R(Sb-Si) encontrada en este trabajo es de $2.58 (\pm 0.04) \text{ \AA}$, la cual se compara muy bien con la suma de los radios covalentes del Si (1.17 \AA) y el Sb (1.44 \AA). Este hecho es un indicativo que el enlace (Sb-Si) es covalente, lo cual se confirma con el hecho que las electronegatividades del Si y del Sb muy parecidas, de 1,9 y 2,05, respectivamente. Un estudio de fotoemisión de niveles internos [64] sugiere que el nivel interno $Si2p$ exhibe una componente superficial con un corrimiento químico de $+0.13 \text{ eV}$. asociada al Si_1 . La misma estaría originada por una transferencia de carga desde el Si_1 al Sb, en acuerdo al esquema de electronegatividades. Este pequeño corrimiento químico confirma la covalencia del enlace. Además, como el ángulo $\theta(Sb-Si)$ respecto de la normal es de $8^\circ (+4/-6)^\circ$, esta reconstrucción mantiene la direccionalidad del enlace suelto asociado al átomo Si_1 . Así, la estructura encontrada en este trabajo se condice con que los enlaces (Sb-Si) en esta reconstrucción son muy fuertes y covalentes, lo cual es un indicativo de la poca reactividad de esta superficie y de que el Sb es un buen pasivante de esta superficie.

La distancia de los enlaces Sb-Sb del trímero encontrados en este estudio es de 2.94 \AA , que no se aparta mucho de la distancia de enlace covalente en el sólido de 2.88 \AA , con lo cual observamos que el hecho que el radio covalente del Sb sea mayor que en el caso del As es determinante en la formación de los trímeros de esta reconstrucción.

En relación al objetivo de esta tesis de indagar sobre los mecanismos de interacción de átomos y moléculas sobre superficies de Si discutiremos brevemente los distintos mecanismos de reconstrucción de la cara Si(111) cuando sobre la misma se adsorben distintos átomos. Si se adsorbe 1ML de H se genera una reconstrucción 1×1 , en la cual el electrón asociado al orbital suelto del Si se deslocaliza en toda la región del enlace Si-H. Además, en esta reconstrucción no se modifica la direccionalidad del enlace suelto, lo cual le confiere una gran estabilidad con enlaces muy fuertes que le quitan reactividad química a la muestra hasta el punto tal de poder manipularla fuera de condiciones de vacío sin que la superficie se altere. El As, cuya valencia es V, posee un radio covalente de 1.18 \AA , muy similar al del Si, de 1.17 \AA . Este hecho permite que el As reemplace a la capa más externa de la última bicapa de $Si_1 \times 1$ sin generar una distorsión cristalina apreciable, quedando la superficie completamente pasivada con 1ML. En cambio, la adsorción de 1ML de Sb no forma una reconstrucción 1×1 como el As, sino que forma una capa adsorbida con simetría $\sqrt{3}$. La razón de este comportamiento se encuentra en el mayor radio covalente del Sb respecto del As que permite la formación del trímero, manteniendo la direccionalidad de los enlaces sueltos del sustrato.

Observar que en la estructura atómica finalmente encontrada, los átomos de Sb tienen sus electrones de la banda de valencia prácticamente sin hibridizar. Cada átomo de Sb tiene un orbital s que alberga a dos electrones, se enlaza a los restantes átomos del trímero de Sb con dos electrones con orbitales de carácter tipo p_x - p_y que están a 60° uno de otro, y satura el enlace suelto del Si con un electrón cuyo orbital tiene carácter p_z . La estructura electrónica de esta reconstrucción fue abordada por Kinoshita et al. [65], en la cual encuentra que el carácter de esta superficie es semiconductor con un ancho gap, que no posee enlaces sueltos y que en ella se distinguen dos estados de superficie. Nagayoshi et al. [55]

interpretó los estados de superficie en términos de los orbitales s, px,py y pz del Sb y pz del Si.

4.5 Conclusiones

En este trabajo se llevó a cabo un detallado análisis de la estructura de la interfaz Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sb mediante difracción de fotoelectrones. Específicamente se aplicó XPD para investigar la secuencia de apilamiento del sustrato, y PhD a bajas energías cinéticas para determinar cuantitativamente la estructura atómica de la superficie.

Se midieron las curvas de difracción en la fase $\sqrt{3}$ en el régimen de dispersión con enfoque hacia adelante del nivel Si 2*p* en función del ángulo azimutal para $h\nu=600$ eV. El análisis efectuado en este régimen contradice la estabilización de fallas de apilamiento del sustrato en esta interfaz.

Se midieron las curvas de difracción de fotoelectrones dependiente de la energía del nivel Sb-4*d* para distintas direcciones de emisión, y nuestros datos favorecen claramente al modelo T4. La distancia de enlace (Sb-Si) fue determinada en (2.58 ± 0.04) Å y el ángulo $\theta(Sb - Si)$ en $8^\circ (+4/ - 6)^\circ$.

Capítulo 5

Determinación estructural del radical OH sobre Si(100)2x1 por difracción de fotoelectrones

5.1 Introducción

En el presente capítulo y el próximo presentaremos un estudio de la estructura atómica de sistemas moleculares adsorbidos sobre distintas reconstrucciones del Si. Los sistemas moleculares al interactuar con los sitios activos del sustrato, en general se fragmentan produciendo una superficie con orden a corto alcance. El desorden a largo alcance se produce a causa de que los fragmentos moleculares no se adsorben con una periodicidad definida. La técnica de difracción de fotoelectrones se aplica a estos sistemas, ya que sólo precisa orden alrededor del emisor. En el presente capítulo presentamos el primer estudio cuantitativo de la estructura atómica de la molécula de H₂O adsorbida sobre la superficie Si(100)2x1 en su estadio inicial de adsorción.

Existe un marcado interés en el estudio de la interacción del agua en la superficie de Si(100) [66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78] debido a la importancia de los procesos de oxidación mojada en la industria del silicio. La superficie de Si(100) limpia en su reconstrucción 2x1 está compuesta por dímeros que reducen su número de enlaces sueltos, como se describió en la sec.1.2.1. Estudios experimentales sobre el sistema H₂O/Si(100) usando espectroscopía de pérdida de energía de electrones con alta resolución (HREELS)[67] y espectroscopía de absorción de infrarrojo (IRAS)[68] muestran que por debajo de 500⁰K la molécula se disocia y se forman las especies H-Si y Si-OH. Según estos trabajos, la adsorción es disociativa, ya que no se encontraron evidencias de la presencia de agua en estado molecular aún a bajas temperaturas (80⁰K).

Otros estudios con información en el espacio real, como microscopía por efecto túnel (STM) y espectrometría de dispersión en tiempo de vuelo (TOF-SARS) sugieren que dichos fragmentos se adsorben en los extremos de cada dímero de Si, saturando de esa manera los enlaces sueltos remanentes de la

reconstrucción 2x1 [71, 72, 73].

La molécula de agua puede pensarse como formada por orbitales híbridos alrededor del O en forma tetraédrica. En dicho esquema el O, que dispone de 6 electrones para formar cuatro orbitales híbridos, se une a dos átomos de H con dos de sus enlaces covalentes, y en los dos orbitales restantes posee pares electrónicos. El ángulo entre los enlaces OH es de 104.5° y no de 109.5° como sería el caso de un enlace tetraédrico puro debido a que los pares electrónicos tienen más carácter *s* y ocupan más espacio alrededor del O, desplazando los orbitales OH de su forma tetraédrica y acercándolos entre sí. La distancia de enlaces OH es de 0.99Å . Doren et al. [79] modeló el mecanismo de adsorción de la molécula de agua al aproximarse a la superficie de Si(100)2x1 como se describe en la fig. 5.1. La molécula se orienta de manera tal que uno de sus pares de electrones se acerca al Si de abajo del dímero (Si_1) atraído por su enlace vacío, y con un átomo de H apuntando al Si de arriba del dímero (Si_2) como se muestra en el panel I. Durante la interacción los enlaces $\text{Si}_1\text{-O}$ y $\text{Si}_2\text{-H}$ se fortalecen mientras que uno de los enlaces O-H se debilita (panel II), hasta que la molécula se fragmenta, como finalmente se muestra en el panel III. En este esquema son dos los sitios activos que están involucrados durante la reacción.

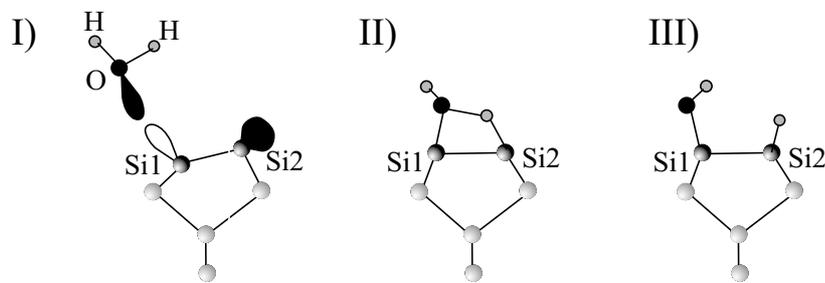


Figura 5.1: Mecanismo de adsorción de la molécula de agua al aproximarse a la superficie de Si(100)2x1

La adsorción de HO sobre la superficie Si(100)2x1 se conoce sólo en forma cualitativa, para obtener información cuantitativa de la estructura local de adsorción de este sistema se llevó a cabo un estudio de difracción de fotoelectrones. Cabe remarcar que las técnicas estandares como LEED o SXRD se aplican sobre superficies con orden a largo alcance, y por eso no son adecuadas para estudiar este tipo de sistemas. En este estudio presentamos los resultados de la determinación cuantitativa de la estructura atómica del sistema Si(100)2x1/H₂O usando la técnica de difracción de fotoelectrones dependiente de la energía (PhD) aplicadas al nivel O1s. Las curvas de difracción del nivel O1s se midieron en función de la energía del fotón para nueve direcciones inequivalentes de emisión (fig.5.2). Estos datos fueron analizados aplicando métodos de inversión directa y de prueba-error.

5.2 Experimento

Este experimento fue llevado a cabo en el laboratorio de luz sincrotrón BESSY I en Berlín, en la línea HE-TGM 1 [80] por el grupo de M. C. Asensio en colaboración con los grupos de A. M. Bradshaw, D. P.

Woodruff y I. T. Mc.Govern. Nuestro grupo de Bariloche realizó el análisis de datos en forma completa. La cámara de esta estación está diseñada para la caracterización de superficies. Está equipada para calentar y enfriar la muestra, cuenta con un cañón de iones de Ar, con la óptica de LEED y un analizador esférico (VG Scientific, 152mm de radio y tres sistemas de detección) para realizar espectroscopía de fotoelectrones (XPS). La superficie limpia de Si(100)2x1 dopada tipo *p* se preparó según se detalla en la sec.3.3. Una vez que la superficie Si(100) estuvo limpia de impurezas (constatado mediante XPS) y mostraba un patrón de LEED bien definido, originado por dos dominios 2x1 rotados en 90° entre sí, fue expuesta a 1×10^{-8} mbar de agua desionizada durante 100 s. a temperatura ambiente. Luego de la adsorción de H₂O, el patrón de LEED no se alteró y siguió mostrando la presencia de dos dominios con simetría 2x1, denotando que no se alteró la periodicidad bidimensional del sustrato.

Se midieron espectros de fotoemisión del nivel O1s en el rango de energías cinéticas 50-450 eV. en los ángulos polares 0°, 5°, 15°, 20°, 30°, 40° a lo largo del azimutal <110> y a 10°, 20° y 40° en el azimutal <010>. Para cada dirección de emisión se midió el pico de fotoemisión del O1s en un rango de 50 eV. para energías del fotón incidente que cubren el rango de energías cinéticas 50-450 eV. cada 5 eV.. Estas medidas fueron llevadas a cabo con la muestra enfriada a 200°K para reducir la influencia de las vibraciones térmicas en las modulaciones de difracción. Cada pico de fotoemisión fue ajustado por la suma de un pico gaussiano con escalón, y un fondo apropiado. Para cada dirección de emisión, las áreas de los picos resultantes como función de la energía del fotoelectrón se normalizaron con una curva suave para finalmente conformar un espectro de modulación de difracción de fotoelectrones. Las curvas de difracción obtenidas mediante este procedimiento muestran una gran modulación (fig. 5.2), revelando que la superficie tiene un orden definido.

A partir de observar las modulaciones de difracción podemos hacer un análisis cualitativo de su comportamiento. Observar que las mayores modulaciones de difracción se observan en direcciones próximas a la normal, y que estas se atenúan a medida que nos alejamos de la normal. El hecho que exista mayor modulación en direcciones próximas a la normal se debe a los efectos de retrodispersión que mencionamos se producen en el régimen de bajas energías cinéticas (sec.2.3.1). Esto significa que el dispersor, el emisor y el detector están alineados en la dirección normal a la muestra, con lo cual uno de las curvas de difracción mismas va intuyendo que el sitio de adsorción del O está en un sitio encima de un átomo de Si.

Observar además que la modulación de difracción se atenúa a altas energías cinéticas, lo cual atribuimos a dos factores. Por un lado, la amplitud de dispersión comienza a ser notoria sólo en el régimen de enfoque hacia adelante, y como en este caso el emisor es un adsorbato, no se observarán efectos de difracción en su modulación. Por el otro, las vibraciones térmicas de los átomos de la red atenúan la señal de difracción. Si bien no se incluyó en el modelo descrito en la sec.2.3.1 este efecto, la atenuación originada por las vibraciones térmicas son modeladas por el factor $e^{-\Delta k \cdot \langle u^2 \rangle}$, donde Δk es la transferencia de momento del electrón en el proceso de dispersión elástica, y $\langle u^2 \rangle$ es la amplitud cuadrática media de las oscilaciones térmicas. En el régimen de retrodispersión Δk es del orden de $\approx 2k$, con lo cual a medida que aumenta la energía del electrón, la atenuación es mayor.

En resumen, la alta modulación de difracción en las curvas medidas a ángulos cercanos a la normal son indicativos que el O está adsorbido encima de un átomo de Si. Como los sitios activos en este caso son átomos de los dímeros de Si, y la estructura de dímeros no se rompe durante la reacción [71, 72, 73], podemos asumir como estructura inicial aquella en la cual el O se adsorbe en uno de los átomos del dímero de Si. No conocemos sin embargo a que distancia se encuentran los átomos de O respecto de los átomos del dímero de Si para proponer la estructura inicial y aplicar el método de prueba-error. Para obtener una idea estimativa de esta distancia, aplicamos los métodos de inversión directa a continuación.

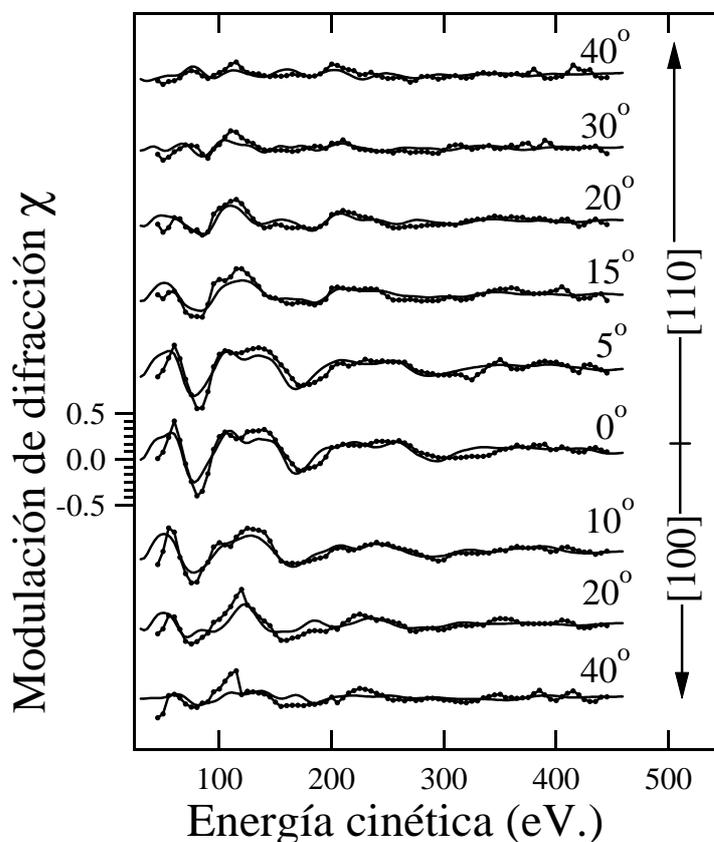


Figura 5.2: Espectros experimentales de PhD del nivel O1s de la superficie Si(100)2x1/H₂O, recolectados en las direcciones azimutales [100] y [110] para diferentes ángulos polares, comparados con el mejor ajuste de los cálculos de dispersión múltiple

5.3 Resultados

5.3.1 Holografía

Los métodos directos se basan en reconstruir el entorno al emisor sólo a partir de las modulaciones de difracción, sin hacer ninguna suposición estructural previa. Este procedimiento, si bien no determina la estructura atómica, sirve para crear modelos estructurales plausibles a partir de una imagen del primer vecino al emisor en el espacio real. Todos los procedimientos de inversión están basados en simplificaciones que no son estrictamente válidas, pero que proveen una información inicial valiosa del probable sitio de adsorción. Las transformadas de Fourier de los espectros de PhD localizan la dirección del primer vecino [81, 82], pero fallan en determinar la distancia de enlace, ya que no toman en cuenta los corrimientos de fase introducidos durante el proceso de dispersión. Si se reemplaza las transformada de Fourier por la proyección de las curvas experimentales en las modulaciones de difracción que consideren procesos de dispersión simple que tomen en cuenta estos corrimientos de fase (ec.5.1), la información que puede sustraerse es aún más rigurosa [83]. En el algoritmo matemático del método de las proyecciones se definen coeficientes de proyección para el j -ésimo espectro de PhD obtenido en una dirección de emisión específica (θ_j, ϕ_j) de la siguiente manera.

$$c(\hat{k}_j, \vec{r}) = r \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi_{exp}(\hat{k}_j, k) \chi_{teo}(\hat{k}_j, k, \vec{r}) dk \quad (5.1)$$

donde $\chi_{teo}(\hat{k}_j, \vec{r})$ es la función modulación calculada para un emisor y un átomo vecino localizado en la posición \vec{r} relativo al emisor. Luego, los coeficientes de proyección individuales obtenidos para cada espectro de difracción se combinan para obtener un coeficiente de proyección del conjunto total de datos. Hoffmann et al. [83] definió el coeficiente de proyección total como

$$C(\vec{r}) = \sum_j s \exp(c(\hat{k}_j, \vec{r})) \quad (5.2)$$

donde s es un factor de escala arbitrario adicionado en implementaciones recientes para ajustar el contraste de la imagen definida por $C(\vec{r})$. El peso exponencial de esta expresión fue elegido para permitir que los espectros con modulaciones más fuertes dominen en la imagen resultante. Este hecho suprime la importancia de otros dispersores pero tambien de imágenes espúreas.

Una definición alternativa para este coeficiente de las proyecciones es aquella en la cual los coeficientes individuales son igualmente pesados, que es la modificación que nosotros introdujimos [84, 85].

$$C_{mod}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N c(\hat{k}_j, \vec{r}) \quad (5.3)$$

Nótese que en ambas definiciones, cuando \vec{r} coincide con la posición del primer vecino al emisor, los coeficientes $c(\hat{k}_j, \vec{r})$ correspondientes a direcciones de emisión cercanos a la dirección de dicho enlace van a ser muy intensos y las sumas de dichas contribuciones darán origen a un máximo en el coeficiente total $C(\vec{r})$. Este máximo indica la posición más probable del primer vecino respecto del emisor. La

diferencia entre las definiciones de $C(\vec{r})$ reside en la forma de pesar los coeficientes individuales $c(\hat{k}_j, \vec{r})$, que en el segundo caso, es más representativa de todo el conjunto de datos. Para obtener una imagen clara del primer vecino al emisor, podemos tomar $exp(C_{mod}(\vec{r}))$.

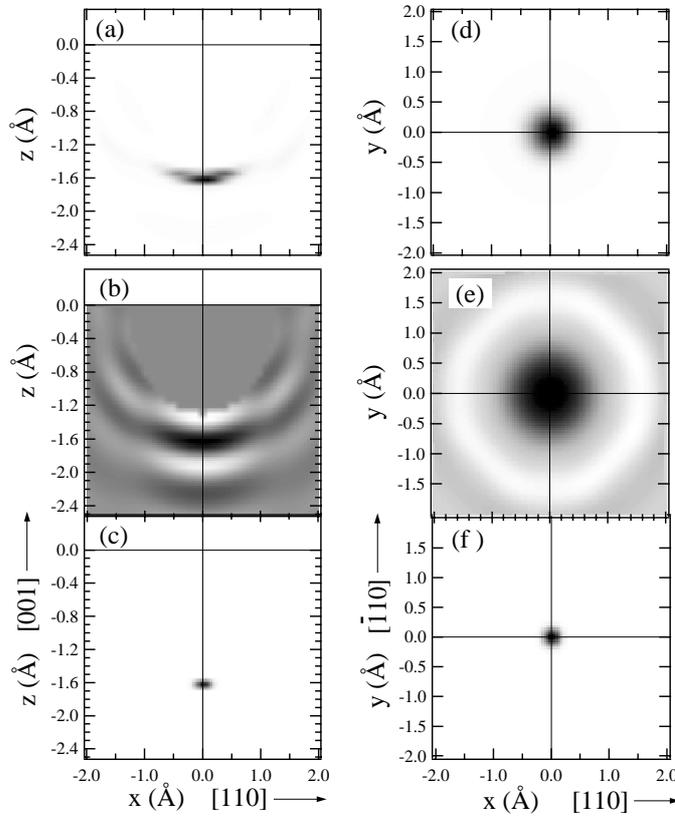


Figura 5.3: Resultados de la aplicación del método de las proyecciones a los espectros de PhD experimentales para obtener imágenes aproximadas del primer vecino relativo al emisor O localizado en (0,0,0). Aquí mostramos tres tipos de representaciones. En los paneles superiores (a) y (d) se aplicó el método estandar definido por la ec. 5.2. En los paneles centrales (b) y (e) se utilizó un igual pesado de los coeficientes en las proyecciones. En los paneles inferiores (c) y (f) se muestran los mismos resultados que en (b) y (e) pero en una escala exponencial para poder compararlos con (a) y (d). Los tres paneles de la izquierda [(a)-(c)] con cortes perpendiculares a la superficie a lo largo del azimutal [110], mientras que los paneles de la derecha [(d)-(f)] son cortes paralelos a la superficie a una profundidad de 1.62 Å por debajo del emisor, elegido para intersectar el máximo de los cortes perpendiculares

Para reconstruir el entorno al emisor se aplicó el método holográfico descrito en la ec.5.3 al conjunto de curvas experimentales mostrado en la fig.5.2. Cabe recalcar que dada la simetría del sistema, en un dado dominio 2x1 el O puede hallarse encima de un átomo del dímero como del otro. Además, el O puede hallarse en un dominio 2x1 u otro, rotado en 90° respecto del primero. Bajo esta premisa se simetrizaron las curvas medidas en la dirección <110> en sus direcciones de simetría, a saber, [110],

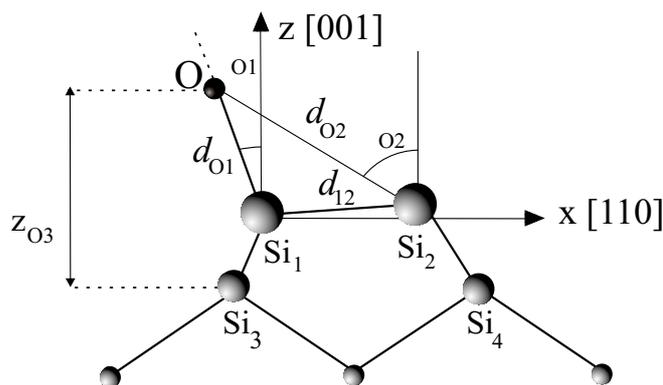
[-110], [-1-10] y [1-10], y las curvas medidas en $\langle 010 \rangle$ en [010], [100], [0-10] y [-100]. De esta manera se obtuvieron las imágenes holográficas en el plano XZ (100) que contiene al emisor en el panel izquierdo de la fig. 5.3 y en el plano XY (001) a la altura del máximo encontrado en la fig. 5.3(a)-(c), que se muestra en el panel derecho de la fig. 5.3. En los paneles superiores (a) y (d) se aplicó el método estándar definido por la ec. 5.2. En los paneles centrales (b) y (e) se utilizó un igual peso de los coeficientes en las proyecciones, lo cual produce valores positivos (en negro) y negativos (en blanco) en el coeficiente total $C_{mod}(\vec{r})$. En los paneles inferiores (c) y (f) se muestra la exponencial de los paneles centrales. En las fig. 5.3(b) pueden observarse además de un máximo principal, la presencia de oscilaciones, directamente relacionadas con el rango de energías donde las curvas presentan difracción y al factor de dispersión $f(\theta)$.

De este análisis, se desprende que la estructura correcta será aquella en la cual el átomo de O posea un átomo vecino ubicado a $\rho_{01}^H = (1.62 \pm 0.12) \text{Å}$, y $\theta_{01}^H = (0 \pm 25)^\circ$ (ver fig. 5.3). Observar que aplicando los métodos de inversión directa la resolución que se obtuvo en ρ_{01}^H contenida en el plano ZX es mucho mayor que la obtenida en θ_{01}^H en el plano YX. La razón de este comportamiento se debe a que la mayor modulación proviene del régimen en retrodispersión, que en este caso se da a emisión normal, lo cual indica que las curvas de difracción tendrán mayor sensibilidad en la dirección normal a la superficie que paralela a la misma. Además, cuando existen varios planos de simetría como es este el caso, el resultado de la inversión directa será la suma de varios sitios de adsorción. Por ello es que se obtuvo una imagen tan ancha en el plano XY y tan bien definida en el plano XZ. En el plano XY se sumaron las imágenes de cada dominio que no convergen al mismo punto, mientras que en el plano ZX a lo largo del eje Z todas las contribuciones convergen al mismo punto. La imagen holográfica obtenida se condice con la estructura finalmente ajustada con el método de prueba error. Si bien los resultados no son exactos, ya que $\rho_{01}^H = (1.62 \pm 0.12) \text{Å}$ y $\rho_{01} = (1.67 \pm 0.03) \text{Å}$ y $\theta_{01}^H = (0 \pm 25)^\circ$ y $\theta_{01} = (18.5 \pm 4)^\circ$, nos han dado un excelente punto de partida. Las diferencias encontradas se deben a la simplificación que se hace en los métodos holográficos que surgen de considerar la modulación producida por un solo átomo que va posicionándose en distintos lugares respecto del emisor.

5.3.2 Determinación cuantitativa de la estructura atómica

De acuerdo a análisis previos que aseguran que la estructura de dímeros no se modifica tras la adsorción de H_2O y de los resultados derivados de aplicar los métodos de inversión directa, en la fig. 5.4 se muestra un modelo de la estructura atómica a considerar en los cálculos de prueba-error. En la superficie inicialmente propuesta el radical OH está unido a la superficie de Si a través de uno de los átomos del dímero, encima del mismo a una distancia de $\approx 1,62 \text{Å}$, según se dedujo de los métodos de inversión. Los movimientos que se le permitieron al radical OH respecto del Si1 están contenidos en el mismo plano [110] del dímero, para mantener la orientación del enlace suelto asociado al Si1. La posición del átomo de H no puede ser obtenida de un experimento de PhD porque esta especie no contiene niveles internos y además es un dispersor muy débil de manera tal que no influye en las modulaciones de difracción del nivel O1s. Por esta razón en la fig. 5.4 no se muestra ni el átomo de H ligado al Si restante del dímero

a) vista lateral



b) vista de frente

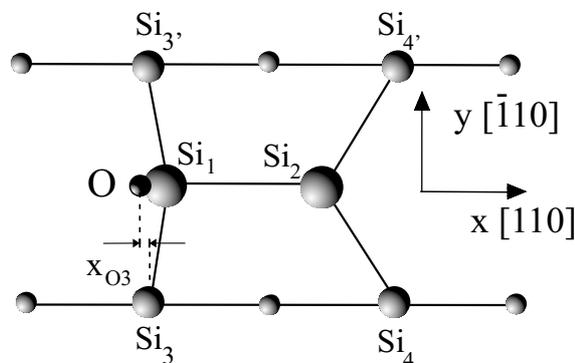


Figura 5.4: Vista lateral y de frente de la estructura local de adsorción del radical OH sobre Si(100)2x1 que incluye la definición de los principales parámetros estructurales de este estudio. Los átomos de H se omitieron en este dibujo.

ni al asociado al hidróxilo OH.

En la fig.5.4 se muestran además los parámetros que describen esta superficie. La elección adecuada de coordenadas para describir y ajustar la estructura atómica es de fundamental importancia. La misma debe reconocer al emisor, el átomo de O en este caso, como punto de referencia en la descripción de la estructura, ya que la técnica PhD toma como punto de referencia dicho átomo. El elección de un conjunto de parámetros independientes es imprescindible para estimar correctamente los errores. De esta manera se evitan problemas de correlación y acoplamiento entre coordenadas.

En los cálculos se sumaron las contribuciones a la modulación de difracción O1s provenientes de cada dominio de la superficie Si(100)2x1, y además, para cada dominio se consideró las contribuciones provenientes del O sobre cada átomo del dímero. Se determinó la estructura atómica de este sistema ajustando por el método de prueba-error las siguientes variables. La posición de Si₁ respecto del O se

determinó a través de las variables d_{O1} y θ_{O1} . La posición de Si₂ respecto del O se determinó a través de las variables d_{O2} y θ_{O2} . Para esas posiciones del Si₁ y Si₂ respecto del O, se varió el bloque formado por O, Si₁ y Si₂ a través de la coordenada x_{O3} y z_{O3} . Con esta elección de coordenadas, y luego de un proceso iterativo hasta que los resultados estructurales convergiesen, se determinó la estructura de este sistema.

Los contornos de los factores de confiabilidad R_m y R_d en función de las coordenadas seleccionadas muestran una clara dependencia con respecto a d_{O1} y θ_{O1} (fig. 5.5) como es de suponer ya que la mayor sensibilidad de las modulaciones de difracción dependen del primer vecino en el cual se genera el proceso de retrodispersión, ie, cuando éste está en la misma dirección definida por el emisor y el detector. En el contorno respecto de d_{O2} y θ_{O2} , observamos un mínimo definido en el contorno de R_d mientras que R_m no define con precisión estas variables (fig. 5.6). Este hecho confirma una vez más la mayor sensibilidad de R_d en la determinación de estructural. También se observa que las variables d_{O2} y θ_{O2} se definen con menor resolución que d_{O1} y θ_{O1} . Este hecho nos da la pauta que las modulaciones son menos sensibles a la posición de Si₂, ya sea porque está más alejado del emisor como porque no se midió en la dirección internuclear $\theta_{O2} = 60^\circ$, sólo se midió hasta $\theta = 40^\circ$. Observar que las variables d_{O2} y θ_{O2} están levemente acopladas, ie. el valor de una depende de la otra. Para determinar los errores con precisión es indispensable que las variables elegidas sean lo más independientes posibles.

Finalmente, en los contornos de x_{O3} y z_{O3} donde se ubica al bloque O, Si₁ y Si₂ respecto del átomo Si₃ del sustrato, también se observa que R_d tiene una sensibilidad mayor que R_m (fig.5.7). Nuevamente aquí observamos el hecho que el contorno de R_d es más sensible que el de R_m , razón por la cual para determinar la estructura atómica se tomó R_d como referencia.

Los errores asociados a los parámetros ajustados en todos los casos se estimaron mediante el procedimiento explicitado en la sección 2.3.2. En las fig. 5.5, 5.6 y 5.7 los contornos más gruesos corresponden a la suma del mínimo valor del factor de confiabilidad R y su varianza ($R_{min} + \text{var}(R_{min})$), y de allí se estimaron los errores asociados a los parámetros ajustados.

La estructura obtenida se muestra en la tabla 5.1. Allí se la compara con las coordenadas calculadas para la superficie limpia [87] y la reaccionada con H₂O basada en cálculos que representan la estructura atómica en forma de clusters [79] y en capas [88]. Observamos un buen acuerdo entre nuestros resultados experimentales y los calculados basados en una representación de la estructura atómica en capas dentro de los errores experimentales. En el cálculo basado en clusters las distancias de enlaces Si-O están fuera de los valores esperados dentro de los errores experimentales.

La calidad del buen ajuste obtenido entre teoría y experimento puede apreciarse en la fig. 5.2, lo cual se confirma por los factores de confiabilidad $R_m=0.23$ y $R_d=0.28$ obtenidos.

5.4 Discusión

Nuestro resultado da consistencia a las predicciones que afirman que la molécula de H₂O se disocia en los fragmentos H y HO al ser depositada a temperatura ambiente en la superficie Si(100)2x1. Según

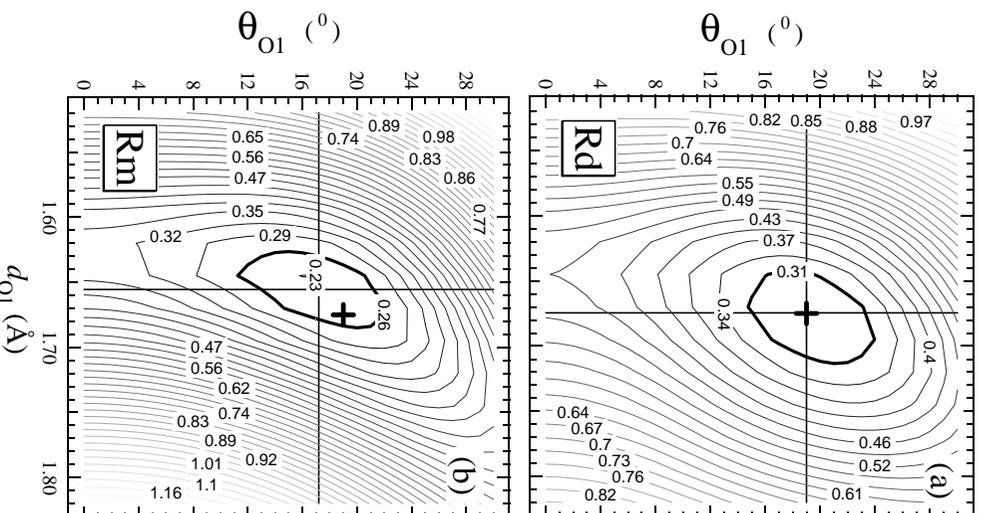


Figura 5.5: Contornos de los factores de confiabilidad R_m y R_d que muestran la dependencia de la calidad de ajuste teoría - experimento de los dos parámetros estructurales primarios d_{O1} y θ_{O1} . Los contornos más marcados definen los límites de precisión.

estudios teóricos durante el proceso de adsorción la molécula de agua se disocia en presencia del par de enlaces sueltos por dímero. En este esquema, el radical HO queda unido al sustrato a través del O. A partir de nuestros resultados de aplicar la técnica de difracción de fotoelectrones a un nivel interno del O, se obtiene la estructura atómica que se muestra en la fig. 5.4 y se detalla en la tabla 5.1. La distancia de enlace encontrada entre el O y el Si₁ es $d_{O1} = (1.67 \pm 0.03)$ Å y el ángulo de este enlace respecto de la normal a la muestra es $\theta_{O1} = (19 \pm 4)^\circ$. El hecho que el O esté en el plano del dímero y desplazado de la normal en la dirección que se muestra en la fig. 5.4, se condice con que este enlace tiene una direccionalidad definida dada por su hibridización.

Luego de la adsorción de H₂O el sustrato no se modifica sustancialmente, es decir, la estructura de dímeros permanece intacta. Nuestros resultados muestran que la superficie reaccionada está compuesta

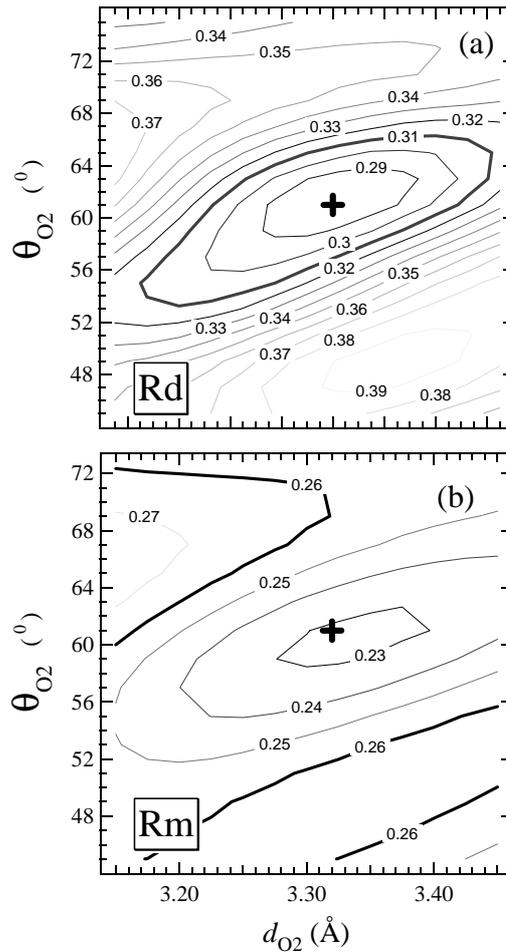


Figura 5.6: Contornos de los factores de confiabilidad R_m y R_d que muestran la dependencia de la calidad de ajuste teoría-experimento de los dos parámetros estructurales d_{O_2} y θ_{O_2} que definen la ubicación del átomo de Si_2 respecto del emisor O . Los contornos más marcados definen los límites de precisión.

por dímeros. Los átomos de silicio del dímero están a una distancia de $d_{12}=(2.36\pm 0.3)$ Å y están horizontales respecto de la muestra ($\theta_{12}=1\pm 9^\circ$). La horizontalidad del dímero es un indicativo que los enlaces asociados a dichos átomos están saturados. Recordemos que en la superficie Si(100)2x1 los dímeros son asimétricos como producto de un mecanismo de reducción de la energía asociada a los enlaces sueltos. En este caso, este mecanismo está inhibido a causa de la saturación de dichos enlaces. Además, en la estructura encontrada el centro del enlace Si_1-Si_2 se halla desplazado en 0.37 Å lateralmente hacia donde se halla adsorbido el O. Las distancias medias de enlace en el sustrato son: $d_{12}=2.36$ Å, $d_{13}=2.27$ Å y $d_{24}=2.49$ Å, que se condicen muy bien con la distancia de enlace covalente en el volumen de silicio (2.35 Å).

La distancia de enlace d_{O_1} dada por la suma de los radios covalentes del Si y el O es 1.83Å si se trata

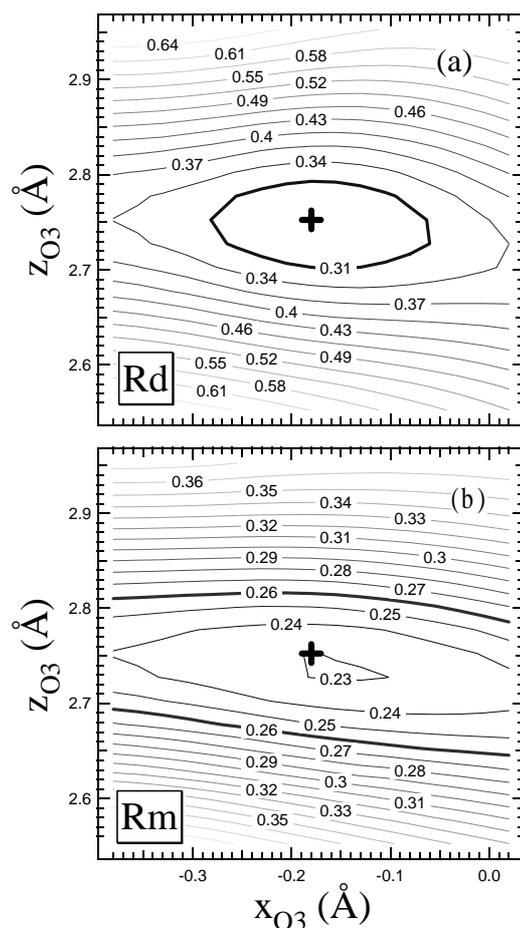


Figura 5.7: Contornos de los factores de confiabilidad R_m y R_d que muestran la dependencia de la calidad de ajuste teoría - experimento de los dos parámetros estructurales x_{O_3} y z_{O_3} . Los contornos más marcados definen los límites de precisión.

de un enlace simple y 1.60 \AA si se trata de un doble enlace [90]. En este caso donde $d_{O_1} = (1.67 \pm 0.03) \text{ \AA}$, siendo que se mantiene la estructura del sustrato donde el Si_1 dispone de un enlace, es esperable que se trate de un enlace covalente simple. Además, debido a la gran diferencia de 1.54 entre las electronegatividades del O (3,44) y el Si (1.9), es esperable que dicho enlace tenga algún grado de ionicidad. Estas afirmaciones están en acuerdo con un estudio de la distribución de carga en la adsorción realizado por F. Cometto [91] para investigar la naturaleza química del enlace. En el mismo se calculó las diferencias en densidades electrónicas entre los sistemas adsorbato y sustrato por separado respecto del sistema adsorbato sobre el sustrato. En dicho estudio se observó que se trata de un enlace covalente simple y que hay una transferencia neta de carga del Si_1 hacia el O de 0.4 electrones, y además se observó una depleción de carga en el eje internuclear $\text{Si}_1\text{-Si}_2$, explicando así el debilitamiento y elongación de dicho enlace en la superficie reaccionada ($d_{12} = 2.36 \pm 0.3 \text{ \AA}$) respecto del Si(100)2x1 limpio ($2,3 \text{ \AA}$) [89].

Tabla 5.1: Resumen de los valores de los parámetros estructurales encontrados en este estudio de PhD de Si(100)/H₂O, comparado con algunos valores teóricos descritos en el texto. Las distancias se están expresadas en Å.

	estructura de Si(100)/H ₂ O nuestro trabajo	de de teoría de capas[88] /cluster[79] en Si(100)/H ₂ O	teoría de dímeros simétricos en Si limpio [87]
d_{O1}	1.67 ± 0.03	1.65/1.76	
$\theta_{O1} (^{\circ})$	19 ± 4	21/26.7	
x_{O1}	-0.54 ± 0.1		
z_{O1}	1.58 ± 0.05		
d_{O2}	3.32 ± 0.14		
$\theta_{O2} (^{\circ})$	61 ± 7		
x_{O3}	-0.18 ± 0.1		
z_{O3}	2.75 ± 0.05		
x_{13}	0.36 ± 0.15		0.80
z_{13}	1.16 ± 0.07		1.03
x_{23}	2.73 ± 0.25		3.04
z_{23}	1.13 ± 0.36		1.03
d_{12}	2.36 ± 0.3	2.38/2.46	2.24
$\theta_{12} (^{\circ})$	1 ± 9	2/0	0

A continuación haremos un breve análisis cualitativo de la estructura atómica del sustrato encontrada en este trabajo respecto de la superficie de Si(100)2x1 sin reaccionar. Quiero destacar que como la técnica de difracción de fotoelectrones es sensible sólo al entorno más cercano al átomo cuyo nivel es tomado como referencia, el O en este caso, la estructura atómica encontrada para el sustrato tiene muy poca resolución. Sin embargo, a fin de describir la tendencia de nuestros resultados, es que los presentamos a continuación.

En la sección 1.2.1 se hizo mención a que en la superficie limpia el Si₁ tiene un enlace suelto vacío con carácter *p* y tres enlaces hacia el volumen tipo *sp*², y que el Si₂ tiene asociado un enlace suelto lleno con carácter *s*, y tres enlaces tipo *p* hacia el volumen. La estructura encontrada en este trabajo se compara en la tabla 5.2 con una estructura teórica del Si limpio compuesto de dímeros asimétricos [89]. La misma describe la estructura atómica en términos de distancias de enlaces y de los ángulos γ_{ABC} formados entre los enlaces AB y BC. En la tabla 5.2 observamos que en la superficie limpia, consistentemente con lo que acabamos de mencionar, los enlaces asociados al Si₁ hacia el volumen están separados por los ángulos $\gamma_{3'13}=119.5^{\circ}$, $\gamma_{312}=118.5^{\circ}$ y $\gamma_{3'12}=\gamma_{312}$, que son valores cercanos a 120° correspondiente a la hibridización tipo *sp*². Las distancias de enlace $d_{12}=2.3\text{Å}$, $d_{13}=2.29\text{Å}$ y $d_{13'} = d_{13}$ son próximas a los valores en el sustrato, ya que la fuerza del enlace *sp*² y *sp*³ son parecidas [90]. Los enlaces hacia abajo en el caso de Si₂ están separados por los ángulos $\gamma_{424'}=102.3^{\circ}$, $\gamma_{124}=91.5^{\circ}$ y $\gamma_{124'}=\gamma_{124}$, valores que

pueden pensarse cercanos a los 90^0 , propios de una hibridización tipo p^3 . Las distancias de enlace d_{24} y $d_{24'}$ hacia el volumen asociadas al Si_2 es de 2.36\AA , mayor que d_{13} encontrada para el enlace tipo sp^2 , consistentemente con que el enlace tipo p es más débil [90]. Cuando se adsorbe la molécula del agua hay un alargamiento del enlace Si_1-Si_2 , este enlace se debilita y se fortalecen los enlaces Si_1-O y Si_2-H . Observemos que el Si_1 en esta configuración recupera la coordinación 4 pero en forma distorsionada respecto de volumen. Hay una rehibridización del sustrato en el sentido que los enlaces asociados al Si_1 con sus vecinos Si_3 , $Si_{3'}$ y O tienen un carácter entre sp^2 ($\gamma=120^0$) y sp^3 ($\gamma=109.5^0$), ya que los ángulos entre dichos enlaces son $\gamma_{3'13}=115.4^0$, $\gamma_{O13}=115^0$ y $\gamma_{O13'}=\gamma_{O13}$. En el caso de los enlaces asociados al Si_2 no podemos hablar de un tipo de hibridización específico, pero lo que sucede es que el enlace Si_2-Si_4 y $Si_2-Si_{4'}$ continúan con menos fuerza, con una distancia de enlace 2.49\AA , mayor que la del Si de volumen.

Tabla 5.2: Resumen de los valores de los parámetros estructurales encontrados en este estudio de PhD de $Si(100)/H_2O$, comparado con valores teóricos descritos en la ref. [89] para dímeros asimétricos. Las distancias se están expresadas en \AA .

	Si 2x1 limpio	Si(100)/H ₂ O
d_{12}	2.3	2.36
d_{13}	2.31	2.27
$\gamma_{3'13}(^{\circ})$	119.5	115.4
$\gamma_{312}(^{\circ})$	118.5	99
$\gamma_{O13}(^{\circ})$	-	115
d_{24}	2.36	2.49
$\gamma_{124}(^{\circ})$	91.5	116.5
$\gamma_{424'}(^{\circ})$	102.3	100

5.5 Conclusiones

El radical HO queda unido al sustrato a través del O, presentando la estructura que se muestra en la fig. 5.4 y se detalla en la tabla 5.1. La distancia de enlace encontrada entre el O y el Si_1 es $d_{O1}=(1.67\pm 0.03)\text{\AA}$ y el ángulo de este enlace respecto de la normal a la muestra es $\theta_{O1}=(19\pm 4^{\circ})$. El hecho que el O esté en el plano del dímero y desplazado de la normal en la dirección que se muestra en la fig. 5.4, se condice con que este enlace tiene una direccionalidad definida dada por su hibridización.

Nuestros resultados muestran que la superficie reaccionada está compuesta por dímeros. Los átomos de silicio del dímero están a una distancia de $d_{12}=(2.36\pm 0.3)\text{\AA}$ y están horizontales respecto de la muestra ($\theta_{12}=1\pm 9^{\circ}$). La permanencia de los dímeros en la superficie reaccionada fue una suposición inicial, que después de haber logrado un buen ajuste de las curvas de difracción y sumado al hecho que el pico de fotoemisión del O presenta una sola componente consistente con la existencia de un solo sitio de adsorción, queda claro que dicha suposición es la correcta.

Capítulo 6

Determinación estructural de NH_3 sobre $\text{Si}(111)7\times 7$ por difracción de fotoelectrones

6.1 Introducción

La estructura atómica de moléculas adsorbidas sobre la superficie de $\text{Si}(111)7\times 7$ no ha podido ser determinada cuantitativamente en forma experimental debido a la complejidad de esta reconstrucción y al desorden a largo alcance que se induce en dicha interfaz. Usamos el término desorden a largo alcance en el mismo sentido que en el capítulo anterior, ie. al desorden inducido por la fragmentación de la molécula al interactuar con la superficie.

La superficie $\text{Si}(111)7\times 7$ limpia posee sitios químicamente activos como los enlaces sueltos asociados a los adatomos y restatomos, cuyos caracteres han sido descritos en la sección 1.2.2. Además, los adatomos tienen enlaces hacia abajo muy tensionados, lo que los torna débiles y lábiles durante la reacción química superficial. En el caso específico de la molécula de amoníaco (NH_3) adsorbida sobre $\text{Si}(111)7\times 7$ no se conocen aún cuáles son los fragmentos en que se encuentra la molécula dividida ni los sitios de adsorción de dichos fragmentos. En este capítulo abordamos la determinación estructural de este sistema aplicando la técnica de difracción de fotoelectrones, que se adapta a este tipo de sistemas ya que sólo precisa orden local alrededor del emisor, el N en este caso.

Los estadios iniciales de la reacción de amoníaco sobre $\text{Si}(111)7\times 7$ se ha investigado usando diferentes técnicas experimentales como espectroscopía de pérdida de energía de electrones con alta resolución (HREELS)[92, 93], espectroscopía de fotoemisión (XPS) [94, 95, 96, 97, 98], espectroscopía de electrones Auger (AES) [99], microscopía y espectroscopía por efecto túnel (STM y STS) [100], y desorción térmica programada (TPD) [93]. Existe una marcada controversia en los estudios anteriores tanto sobre cuales son los sitios de adsorción como de los fragmentos en que se encuentra la molécula dividida cuando ésta se adsorbe a temperatura ambiente.

Colaiani et al. [93] llevaron a cabo un detallado y minucioso estudio de la adsorción de amoníaco sobre $\text{Si}(111)7\times 7$ usando HREELS y TPD. Este estudio comprende un amplio rango de temperaturas

(80-900°K) y de dosis de exposición. En este estudio los espectros de los modos vibracionales evidencian la presencia de NH₂ y SiH a 80°K, y de NH a partir de la temperatura ambiente.

Estudios de XPS sugieren la existencia de fragmentos NH a temperatura ambiente. El pico de fotoemisión N-1s medido en la superficie NH₃/Si(111)7x7 muestra dos componentes de similares intensidades y corridas en 0.8 eV., que son asociadas a la presencia de NH y NH₂, ligadas a uno y dos átomos de Si respectivamente. Karlsson et al. [98] investigó esta superficie por XPS y UPS, y la mayor contribución de este trabajo es la evidencia de grandes cantidades de NH adsorbido en la superficie a temperatura ambiente y a dosis bajas. Esto significa que los fragmentos NH ocupan sitios puente entre dos átomos de Si, sin requerir altas temperaturas.

Estudios de STM y STS determinaron la reactividad de los distintos sitios de la reconstrucción 7x7 durante la interacción con la molécula de NH₃. Wolkow et al. [100] concluyó que los sitios restatomos son más reactivos que los adatomos, y que entre los últimos, los adatomos centrales son más reactivos que los de las esquinas.

Varios cálculos teóricos abordan el estudio de la reacción de moléculas sobre una reconstrucción Si(111)7x7 simplificada para entender los mecanismos durante la reacción, y en particular sobre NH₃/Si(111)7x7 [101, 102].

El mecanismo de interacción de la molécula de amoníaco con la superficie Si(111)7x7 puede interpretarse como sigue. La molécula de amoníaco puede pensarse como formada por orbitales híbridos alrededor del N en forma tetraédrica. En dicho esquema el N, que dispone de 5 electrones para formar cuatro orbitales híbridos, se une a tres átomos de H con tres de sus enlaces covalentes, y en el orbital restante posee un par electrónico. El ángulo entre los enlaces NH es de 107.3° y no de 109.5° como sería el caso de un enlace tetraédrico puro debido a la misma razón que se expuso para el caso del agua, el par electrónico tienen más carácter *s* y ocupa más espacio alrededor del N, desplazando los orbitales NH de su forma tetraédrica y acercándolos entre sí. La distancia de enlaces NH es de 1.02Å. Durante la adsorción del amoníaco los enlaces sueltos asociados a los restatomos y los adatomos son los sitios activos que propician la fragmentación de dicha molécula. Recordemos que en el caso del agua, esta molécula se acercaba con su par electrónico atraído por el orbital vacío del dímero, mientras que en la superficie 7x7 son los adatomos los que tienen sus enlaces sueltos más vacíos, con lo cual uno podría conjeturar que ellos son los sitios de adsorción de esta molécula. Este proceso está esquematizado en la fig.6.1. La molécula de NH₃ se orienta de manera tal que uno de sus pares de electrones se acerca al adatomo atraído por su enlace semi-vacío, y con un átomo de H apuntando al restatomo como se muestra en el panel I. Durante la interacción los enlaces Si_A-N y Si_R-H se fortalecen mientras que uno de los enlaces N-H se debilita (panel II), hasta que la molécula se fragmenta, como finalmente se muestra en el panel III. Como en el caso de la superficie Si(111)2x1, en este esquema son dos los sitios activos que están involucrados durante la reacción, el par adatomo-restatomo.

Sin embargo, aplicando la técnica de difracción de fotoelectrones sobre este sistema encontramos que el sitio de adsorción del fragmento NH₂ es un restatomo. Este trabajo no sólo constituye el primer estudio cuantitativo sobre este sistema en particular, sino que es la primera determinación estructural

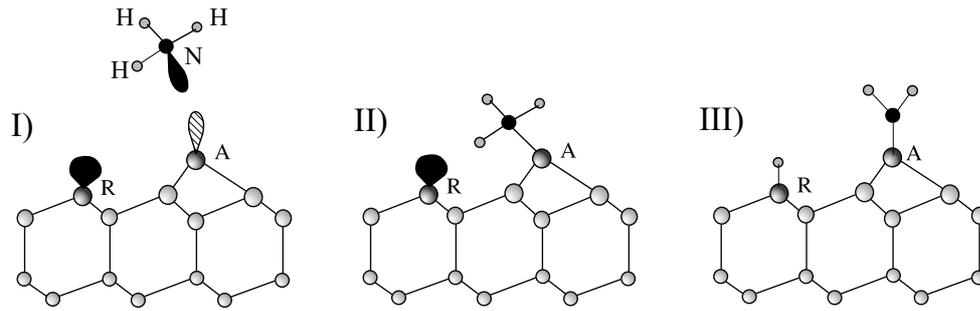


Figura 6.1: Mecanismo de adsorción de la molécula de amoníaco al aproximarse a la superficie de $\text{Si}(111)7\times 7$

cuantitativa de un sistema molecular adsorbido en la reconstrucción $\text{Si}(111)7\times 7$ [103].

6.2 Experimento

Este experimento, al igual que el del $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$, se llevó a cabo en el laboratorio de luz sincrotrón BESSY I en Berlín, en la línea HE-TGM 1 [80] por el grupo de M. C. Asensio en colaboración con el grupo de D. P. Woodruff. Nuestro grupo de Bariloche realizó el análisis de datos en forma completa.

La superficie de $\text{Si}(111)7\times 7$ limpia se preparó como se detalla en la sec.3.3. La formación de la reconstrucción 7×7 se verificó a través de los patrones de LEED y la limpieza de la misma a través de los espectros de XPS. La misma fue expuesta a 1L de amoníaco en estado gaseoso a temperatura ambiente. El amoníaco ingresó a la cámara por una válvula de fugas que está instalada en la parte superior de la cámara de preparación. Durante la preparación la presión se midió con un ánodo de cátodo frío, evitando así que no hubiese ningún filamento caliente próximo a la muestra que pudiera producir la disociación de la molécula de amoníaco. Los patrones de LEED mostraron que la muestra preparada preserva la reconstrucción 7×7 .

La intensidad del pico de fotoemisión N-1s fue medida para diferentes direcciones de emisión como función de la energía del fotón. En total, la intensidad de difracción ha sido medida en 16 direcciones de emisión: emisión normal y a 5° , 10° , 15° , 20° y 30° a lo largo de las direcciones de alta simetría $[11\bar{2}]$, $[\bar{1}12]$ y $[110]$. La energía cinética de los fotoelectrones del nivel N-1s cubre el rango de $[35,445]$ eV. con una energía de paso de 2 eV. Para extraer el fondo a los picos de fotoemisión N-1s, se consideraron las señales Auger Si-LMM y N-KLL, a 92 y 380 eV., respectivamente. Finalmente los picos de fotoemisión se ajustaron con la suma de un pico gaussiano y un fondo tipo Shirley. En la sec.2.3.2 se muestra este procedimiento aplicado a la curva tomada a 10^0 en la dirección $[-1-12]$. De las dieciseis curvas colectadas, sólo se consideraron nueve, que son las que muestran oscilaciones de difracción más definidas, para determinar la estructura atómica de este sistema(fig.6.2). Más allá de 20° las oscilaciones son comparables con el ruido.

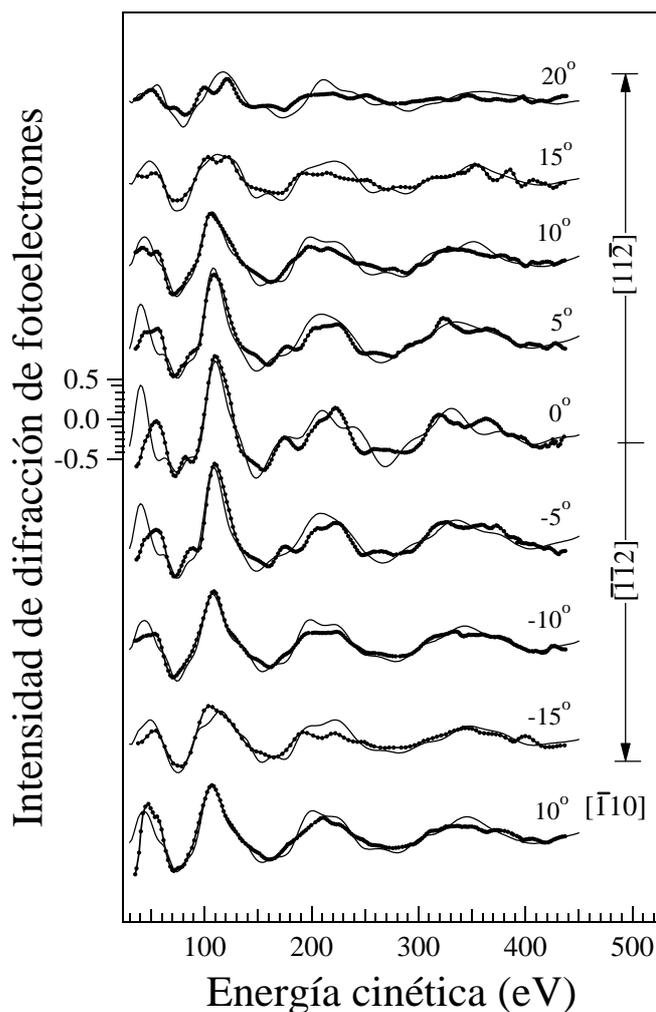


Figura 6.2: Espectros experimentales de PhD del nivel N-1s de la superficie $\text{Si}(111)7\times 7/\text{NH}_3$ (línea con puntos), recolectados en las direcciones azimutales $[11\bar{2}]$, $[\bar{1}\bar{1}2]$ y $[110]$ para diferentes ángulos polares, comparados con el mejor ajuste de los cálculos de dispersión múltiple según el modelo de los restatomo (línea). Los factores de confiabilidad obtenidos en este ajuste son de $R_m=0.13$ y $R_d=0.23$

Las oscilaciones de las curvas de difracción experimentales poseen una alta modulación en direcciones próximas a la normal, que se atenúan rápidamente a medida que se incrementan los ángulos polares. Esto es un indicativo, al igual que en el caso del sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)2\times 1$, que el sitio de adsorción del N está encima de un átomo de Si. Como los sitios activos en este caso son adatomos y restatomo, podemos asumir como estructura inicial aquella en la cual el N se adsorbe en uno de estos átomos de Si. No conocemos sin embargo a que distancia se encuentran los átomos de N sobre estos átomos de Si para proponer la estructura inicial y aplicar el método de prueba-error. Para obtener una idea estimativa de esta distancia, aplicamos los métodos de inversión directa a continuación.

6.3 Métodos de inversión directa

Para reconstruir el entorno al átomo emisor se aplicaron los métodos de las proyecciones al conjunto de curvas experimentales que se muestran en la fig. 6.2. La fig. 6.3 muestra el contorno de los coeficientes de proyección totales en el plano vertical a lo largo de la dirección cristalográfica $[11\bar{2}]$ que pasa a través del emisor. Aplicamos el método de las proyecciones usando la forma estándar en el panel (a) y una nueva modalidad[85] propuesta por nosotros en los paneles (b) y (c). La definición de estos coeficientes están descritos en la sec.5.3.1. No evaluamos los coeficientes proyectados en el plano horizontal debido a que sólo consideramos las 9 curvas de PhD seleccionadas, y no hicimos ninguna suposición de simetría.

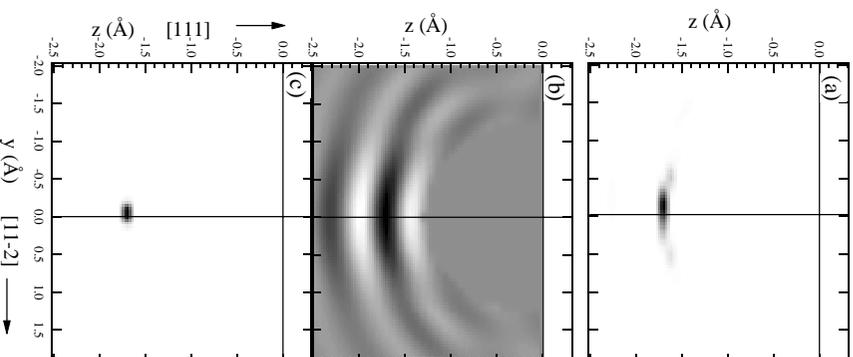


Figura 6.3: Resultados de la aplicación del método de las proyecciones a los espectros de PhD experimentales para obtener imágenes aproximadas del primer vecino relativo al emisor N localizado en $(0,0,0)$. Aquí mostramos tres tipos de representaciones de cortes perpendiculares a la superficie a lo largo del azimutal $[11\bar{2}]$ que pasa a través del emisor. En el panel superior se aplicó el método estándar definido en la ref.[85]. En el panel central se utilizó un igual peso de los coeficientes en las proyecciones. En el panel inferior se muestra la exponencial de la imagen del panel central.

En la fig. 6.3 puede observarse que ambos procedimientos de inversión producen una imagen en

1.7Å debajo del emisor N. La distancia N-Si encontrada es similar a la obtenida en un estudio de la interacción de NH_3 sobre $\text{Si}(100)2\times 1$, de 1,73Å[104]. Tomando en cuenta que la reconstrucción 7×7 permanece luego de la adsorción, los átomos de N pueden localizarse en los sitios activos de dicha reconstrucción, a saber, sobre los restatomo y los adatomos. En este razonamiento los átomos de N se encuentran en fragmentos de NH_2 .

6.4 Determinación estructural

Para discriminar entre los dos sitios posibles de adsorción, restatomo y adatomos, se llevaron a cabo simulaciones de las modulaciones de difracción del nivel N1s. Para ello se usó el código de cálculo desarrollado por Fritzche [39]. En la fig. 6.4 se ilustra en forma detallada los sitios activos de la superficie $\text{Si}(111)7\times 7$ donde puede adsorberse el N, los restatomo y los adatomos. En el panel a) los átomos de N están ubicados encima de los restatomo (R). Cada restatomo está unido a tres átomos de Si (Si_2). En el panel b), el N está ubicado encima de los adatomos (A). Cada adatomo está unido a tres átomos de Si (Si_1), y además a un átomo de Si ($\text{Si}_{2'}$) localizado dos capas por debajo de los adatomos.

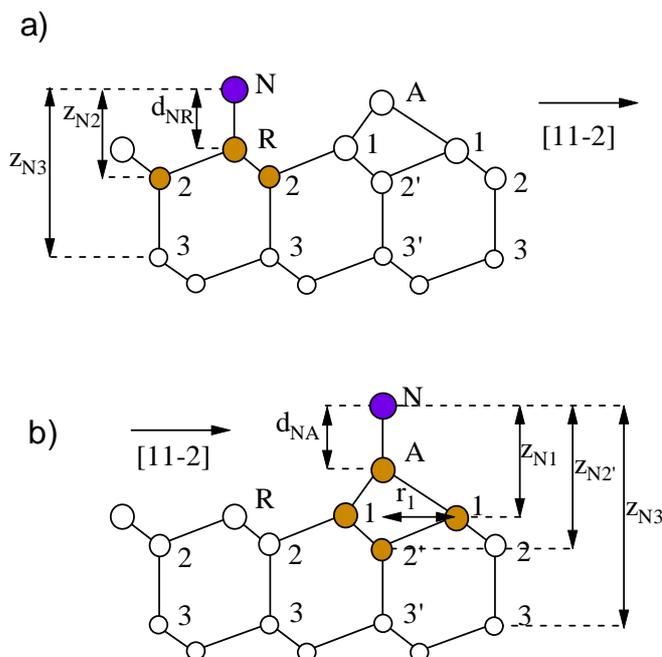


Figura 6.4: Vista lateral de los sitios de adsorción del N sobre restatomo en el panel a) y sobre adatomos en el panel b) de la superficie $\text{Si}(111)7\times 7$. En ambos paneles se muestran los parámetros que definen la estructura en cada caso y a los cuales son sensibles las curvas de modulación de difracción.

Como se ve en la fig.6.4 la estructura local alrededor de los sitios restatomo y adatomos difiere recién a partir de los segundos vecinos del N. Teniendo en cuenta que las curvas experimentales fueron medidas

en direcciones de emisión próximas a la normal, la contribución principal a la difracción provendrá de eventos de retrodispersión en el restatomo o el adatomo respectivamente. En la fig.6.5 mostramos las curvas de difracción experimentales comparadas con los resultados de simular un cluster de dos átomos, un emisor de N y un dispersor de Si debajo a 1.7\AA . El buen acuerdo que se obtiene ($R_m=0.16$ y $R_d=0.28$) ilustra sobre la propiedad local de la técnica de difracción de fotoelectrones. Notar que este cálculo reproduce bien la envolvente de las curvas experimentales, son los detalles los que deberían mejorar al proponer uno u otro modelo.

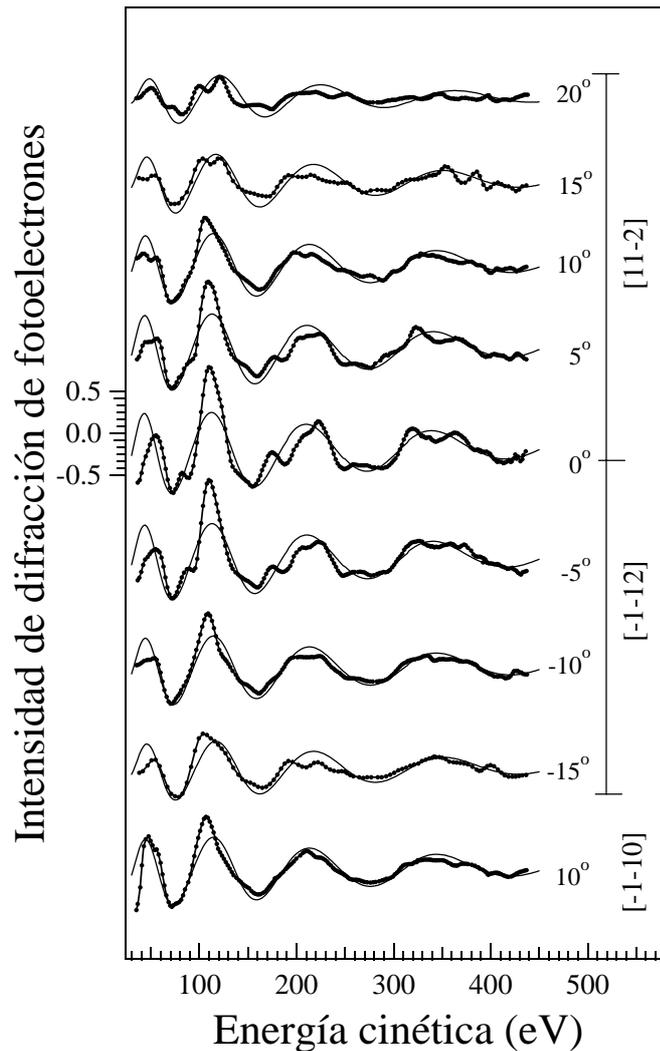


Figura 6.5: Espectros experimentales de PhD del nivel N-1s de la superficie $\text{Si}(111)7\times 7/\text{NH}_3$ (línea con puntos), recolectados en las direcciones azimutales $[11\bar{2}]$, $[\bar{1}\bar{1}2]$ y $[110]$ para diferentes ángulos polares, comparados con un modelo de dos átomos, un emisor de N y un dispersor de Si (línea). Los factores de confiabilidad obtenidos para este modelo son $R_m=0.16$ y $R_d=0.28$.

A continuación describimos los resultados obtenidos para los modelos de los restatomo y adatomo, y además incluimos un análisis que contempla una mezcla de ambos modelos en distintas proporciones.

6.4.1 Modelos de restatomo

Se simularon los patrones de difracción del nivel N1s considerando la emisión de seis nitrógenos inequivalentes situados encima de los restatomo de la reconstrucción 7x7. Inicialmente se localizaron todos los átomos de Si en las posiciones determinadas para esta reconstrucción en el Si limpio por Tong et. al usando LEED [19]. La sensibilidad de los datos experimentales a las posiciones de los átomos de Si relativos al emisor N se evaluaron a través de los factores de confiabilidad R_m y R_d . Los parámetros más relevantes en este modelo se muestran en el panel a) de la fig.6.4 y son los siguientes: la distancia d_{NR} entre los átomos de N y los restatomo correspondientes y las posiciones verticales z_{N2} del átomo Si₂ respecto del emisor N. El bloque formado por el emisor N, el restatomo y los tres Si₂ respecto del resto del sustrato se describe a través de la coordenada z_{N3} . Además, se varió el ángulo θ_{NR} del enlace N-Si_R respecto de la normal a la superficie. Se consideraron para ellos variaciones conjuntas de todos estos enlaces en planos que respetan la simetría del sistema. Este plano lo podemos definir para cada restatomo en la fig.1.6 como el formado por el restatomo y la esquina de la celda unidad más cercana a dicho restatomo. En la fig.6.6 se muestra los contornos de los factores de confiabilidad R_m y R_d en función de d_{NR} y θ_{NR} . Observamos que R_d muestra una leve tendencia a que el enlace N-R esté inclinado. De esta figura concluimos que $d_{NR} = 1.71 \pm 0.02$ y $\theta_{NR} = 0 \pm 8^\circ$.

En la fig.6.7 se muestran los contornos de los factores de confiabilidad R_m (panel a) y R_d (panel b) en función de la distancia z_{N2} de la mitad F y de la mitad NF de la celda unidad Si(111)7x7. De esta figura observamos que las modulaciones de difracción son sensibles a variaciones de estos parámetros.

Las curvas teóricas (línea) calculadas para el modelo de restatomo optimizada se comparan con las correspondientes curvas experimentales (línea con puntos) en la fig. 6.2. Los factores de confiabilidad R_m y R_d obtenidos son 0.13 y 0.23 respectivamente. Los valores de los parámetros extructurales determinados en este estudio se detallan en la tabla 6.1. La estructura atómica del sustrato optimizada para este modelo está sólo apenas distorsionada respecto de la reconstrucción 7x7 de la superficie limpia. En la tabla 6.2 se muestran los desplazamientos verticales de los átomos de Si de la superficie Si(111)7x7 reaccionada determinados en este estudio respecto de sus posiciones iniciales en la superficie Si7x7 limpia determinadas por LEED [19].

Los parámetros d_{NR} y z_{N2} fueron ajustados en forma independiente en la mitad no fallada de la celda unidad (NF) y en la mitad fallada de la celda unidad (F), para indagar sobre posibles diferencias inducidas por la falla de apilamiento, e interesantemente no se encontraron diferencias. Los errores asociados a los valores finales de los parámetros estructurales se estimaron de acuerdo al procedimiento establecido en la sec. 2.3.2.

Los factores de DW fueron ajustados para el emisor N (DW_N) y para el sustrato de Si. Estos últimos fueron discriminados en los restatomo y los Si restantes como DW_R y DW_{Si-vol} , respectivamente. Los factores DW_N y DW_R muestran una tendencia hacia pequeños valores, lo cual es un indicativo de

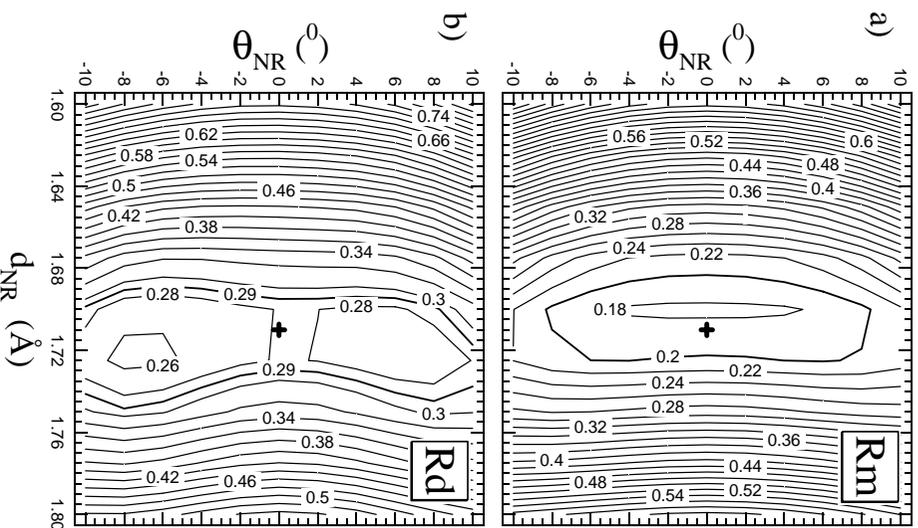


Figura 6.6: Contornos de los factores de confiabilidad R_m (panel a) y R_d (panel b) que muestran la dependencia de la calidad de ajuste teoría — experimento de los dos parámetros estructurales primarios d_{NR} y θ_{NR} . Los contornos más marcados definen los límites de precisión.

una fuerte correlación entre ellos. Este razonamiento puede entenderse si tenemos en cuenta que en esta técnica el N es el centro de referencia. Si un átomo está correlacionado con el emisor, no oscilará respecto del mismo, situación que puede modelarse asumiendo factores de DW chicos. Los valores de DW_N y DW_R se fijaron en 0.001 \AA^2 . Los factores DW_{Si-vel} mostraron una débil tendencia hacia valores mayores para mejorar el acuerdo teoría-experimento, consistentemente con el hecho que no haya correlación entre los restantes átomos del sustrato y el N. Su valor fue fijado en 0.004 \AA^2 .

6.4.2 Modelo de ad-átomos

La optimización del modelo de la superficie $\text{Si}(111)7\times7$ con fragmentos de NH_2 encima de los adátomos se llevó a cabo aplicando el mismo criterio que en el caso de los restátomos. Las coordenadas usadas para describir la vecindad local al emisor N se muestran en el panel b) de la fig.6.4 y son las siguientes.

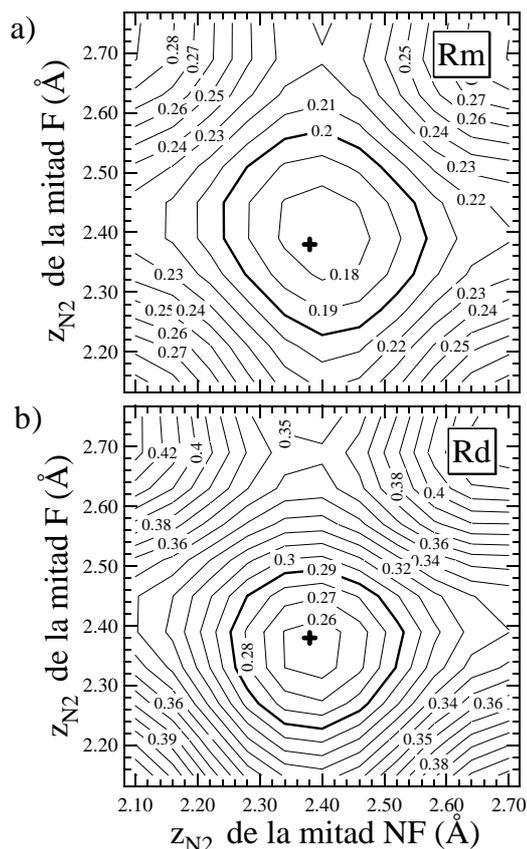


Figura 6.7: Contornos de los factores de confiabilidad R_m (panel a) y R_d (panel b) que muestran la dependencia de la calidad de ajuste teoría – experimento de la distancia z_{N2} en la mitad F y en la mitad NF de la celda unidad $\text{Si}(111)7\times 7$. Los contornos más marcados definen los límites de precisión.

La distancia de enlace d_{NA} entre el emisor y el adatomo Si_A , las distancias verticales z_{N1} y $z_{N2'}$ relativas a la posición del emisor N de los átomos de Si_1 y $\text{Si}_{2'}$ respectivamente, y la distancia lateral r_1 de los átomos Si_1 respecto de la posición de los adatomos en el plano de la superficie. Además, el bloque formado por el emisor N, el adatomo, los tres Si_1 y $\text{Si}_{2'}$ respecto del resto del sustrato se describe a través de la coordenada z_{N3} .

En principio hay doce sitios adatomos de adsorción en la celda unidad 7×7 , por lo tanto uno debería incluir 12 emisores de N. Sin embargo, en un estudio de STM de Avouris y Wolkow [15] muestra que los sitios de adatomos centrales son mucho más reactivos que los de las esquinas. Luego, decidimos considerar en las simulaciones sólo las contribuciones de los seis adatomos centrales.

El modelo de los adatomos se ajustó asumiendo dos condiciones i) que los parámetros relativos al emisor de N correspondientes a las partes NF y F se mantengan iguales, y ii) que los factores de DW se fijen en los valores encontrados para el modelo de los restatomos, DW_A y DW_N se fijaron en 0.001Å^2 y $DW_{\text{Si-vol}}$ en 0.004Å^2 . El mejor ajuste teórico (línea) así obtenido se compara con las experimentales

Tabla 6.1: Resumen de los valores de los parámetros estructurales encontrados en este estudio de PhD de Si(111)/NH₃ asumiendo el modelo de los restatomo.

	NF	F
d_{NR}	1.71±0.02	
$\theta_{NR}(^\circ)$	0±8	
z_{N2}	2.38±0.12	2.38±0.12
z_{N3}	4.8 ±0.08	4.8 ±0.08

Tabla 6.2: Desplazamientos verticales de los átomos de Si de la superficie Si(111)7x7 reaccionada determinados en este estudio asumiendo el modelo de los restatomo respecto de sus posiciones iniciales en la superficie Si7x7 limpia determinadas por LEED [19]. Las desplazamientos de las posiciones están expresados en Å.

	NF	F
Δz_R	0.03±0.08	-0.03±0.08
Δz_2	0.06± 0.15	0.01± 0.15

(línea con puntos) en la fig.6.8. Este modelo de adsorción no reproduce bien las curvas de difracción experimentales. Los factores de confiabilidad obtenidos en este ajuste son $R_m=0.18$ y $R_d=0.42$.

Observar que estas curvas de difracción para el modelo de los adatomos presentan una modulación de alta frecuencia. La misma proviene esencialmente de eventos de retrodispersión en el átomo Si_{2'}. Haciendo un modelo simplificado de la modulación de difracción, si ésta sólo se encontrase modulada por la diferencia de camino del electrón, la frecuencia de oscilación Δk en el régimen de retrodispersión es proporcional a 1/d, donde d es la distancia emisor-dispersor. Si d es chico, Δk es grande y es la responsable de generar la modulación de baja frecuencia, como se vió en el ejemplo de la modulación generada por un emisor y un dispersor en la fig. 6.5. Mientras que si d es mayor, Δk disminuye y habrá oscilaciones de alta frecuencia. Así explicamos que el apartamiento del modelo de los adatomos respecto de las modulaciones de difracción experimentales se debe principalmente a la presencia de Si_{2'}.

Tabla 6.3: Resumen de los valores de los parámetros estructurales encontrados en este estudio de PhD de Si(111)/NH₃ asumiendo el modelo de los adatomos.

	NF y F
d_{NA}	1.70±0.02
$\theta_{NA}(^\circ)$	0
z_{N1}	3.10±0.1
r_1	2.05(+0.2/-0.4)
$z_{N2'}$	4.42±0.08
z_{N3}	5.85(+0.25/-0.15)

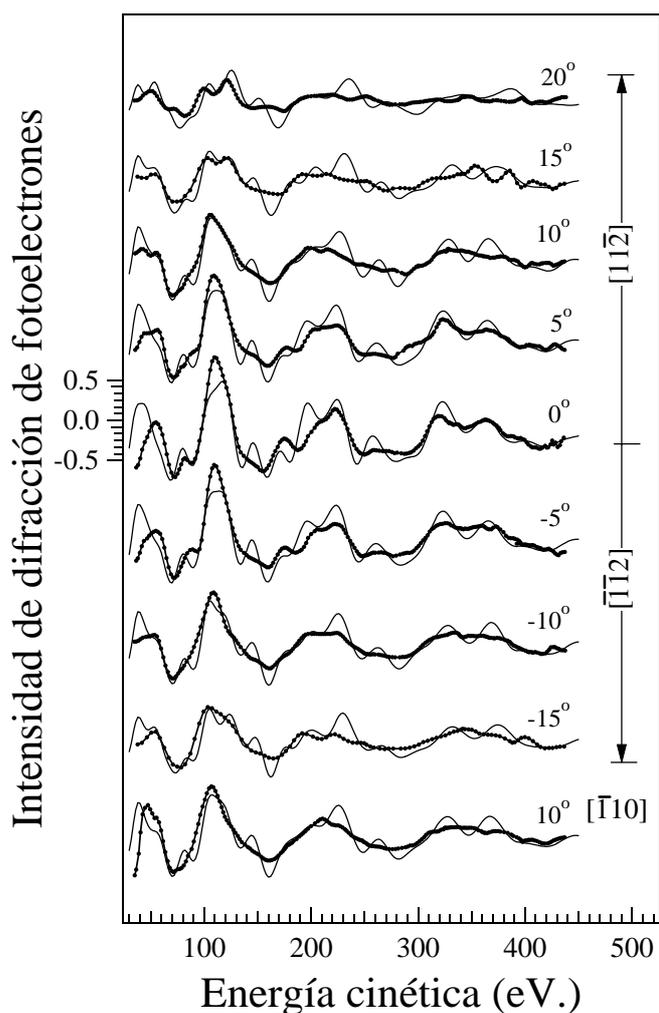


Figura 6.8: Espectros experimentales de PhD del nivel N-1s de la superficie $\text{Si}(111)7\times 7/\text{NH}_3$ (línea con puntos), recolectados en las direcciones azimutales $[11\bar{2}]$, $[\bar{1}\bar{1}2]$ y $[\bar{1}10]$ para diferentes ángulos polares, comparados con el mejor ajuste de los cálculos de dispersión múltiple según el modelo de los adatomos (línea). Los factores de confiabilidad obtenidos son $R_m=0.18$ y $R_d=0.42$.

En la fig. 6.9 mostramos la dependencia de los factores de confiabilidad R_m y R_d con la distancia d_{NA} . También mostramos en la fig.6.10 y 6.11 la dependencia con la distancia vertical z_{N1} entre el N y el Si_1 y con la distancia vertical $z_{N2'}$ entre el N y el $\text{Si}_{2'}$. En el caso del factor R_m se observa una sensibilidad similar respecto de variaciones de $z_{N2'}$ y z_{N1} , sin embargo, el factor R_d muestra una sensibilidad mucho mayor respecto de $z_{N2'}$ que de z_{N1} . Esto se debe al hecho que R_d es mucho más sensible a variaciones de la estructura fina de las curvas de difracción que R_m . Entonces, comparando el comportamiento de R_d en estas figuras, se puede concluir que las curvas de difracción son mucho más sensibles a $z_{N2'}$ que a z_{N1} , lo cual acredita nuestra suposición inicial que este átomo influye

Tabla 6.4: Desplazamientos verticales de los átomos de Si de la superficie Si(111)7x7 reaccionada determinados en este estudio asumiendo el modelo de los adatomos respecto de sus posiciones iniciales en la superficie Si7x7 limpia determinadas por LEED [19]. Las desplazamientos de las posiciones están expresados en Å.

	NF y F
Δz_A	0.04 ± 0.20
Δz_1	-0.17 ± 0.20
$\Delta z_{2'}$	-0.19 ± 0.20

notablemente en las modulaciones de difracción.

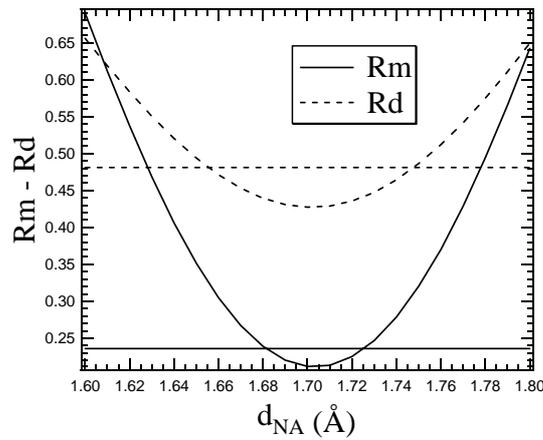


Figura 6.9: Dependencia de los factores de confiabilidad R_m y R_d con la distancia d_{NA} . Las líneas horizontales definen los límites de precisión de este parámetro.

Los valores de los parámetros estructurales correspondientes a la estructura atómica optimizada están resumidos en la tabla 6.3. Los parámetros estructurales determinados se comparan con los correspondientes de la reconstrucción 7x7 limpia determinada por LEED [19] en la tabla 6.4. Notar que los apartamientos respecto de la superficie Si(111)7x7 limpia son mayores que los encontrados en el ajuste con el modelo de los restatomos 6.2.

Si relajamos las condiciones i) y ii) separadamente, podemos hacer el siguiente análisis. Si relajamos la condición i) permitiendo que los parámetros en F y NF varíen en forma independiente, se necesitan dos geometrías de adsorción diferentes para NF y F para reproducir los datos experimentales. Estas dos geometrías difieren básicamente en la distancia N-Si_{2'}. Esta solución se descartó porque no tiene ningún sentido físico, ya que una falla de apilamiento no puede ser la responsable de la formación de una estructura muy distinta. Si relajamos la condición ii) y ajustamos los factores de Debye-Waller de los átomos de Si discriminándolos entre adatomos (DW_A) y los restantes silicios (DW_{Si-vol}) observamos una marcada tendencia a que DW_{Si-vol} suba. Uno puede explicar este hecho notando que al incrementar

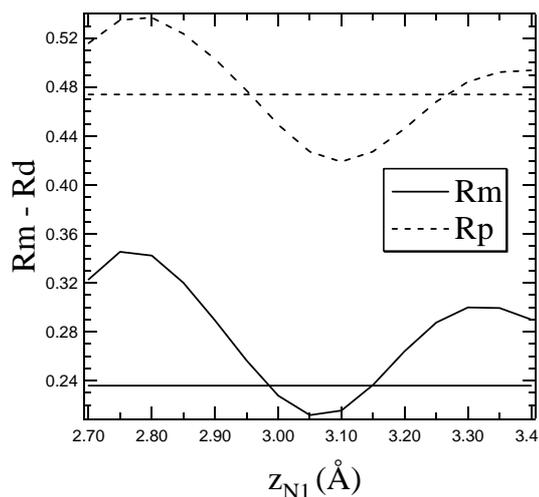


Figura 6.10: Dependencia de los factores de confiabilidad R_m y R_d con la distancia vertical z_{N1} entre el N y el Si_1 . Las líneas horizontales definen los límites de precisión de este parámetro.

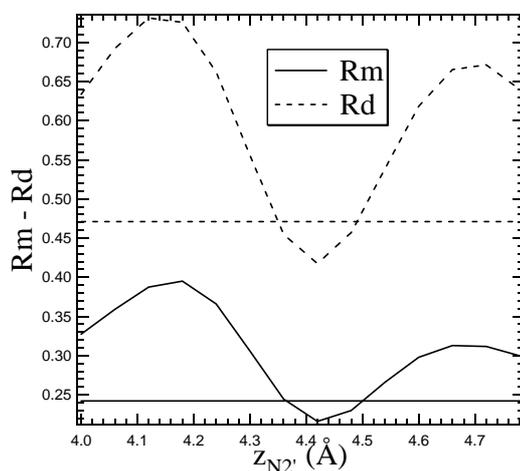


Figura 6.11: Dependencia de los factores de confiabilidad R_m y R_d con la distancia vertical $z_{N2'}$ entre el N y el $\text{Si}_{2'}$. Las líneas horizontales definen los límites de precisión de este parámetro.

$DW_{\text{Si-vol}}$ uno llega a la situación del modelo de dos átomos, ie., suprime el efecto de todos los átomos de Si menos el primer vecino del emisor N, el adatómo. Notar que cuando relajamos las condiciones i) y ii) las soluciones obtenidas tienden en ambos casos a desdibujar la influencia de $\text{Si}_{2'}$ en las modulaciones de difracción. Al relajamos la condición i) lo que se obtuvo fueron dos estructuras distintas para F y NF cuya diferencia radica en la distancia N- $\text{Si}_{2'}$, de tal manera que las combinación de las modulaciones de difracción proveniente de N y NF supriman la influencia de $\text{Si}_{2'}$. Al relajar la condición ii) sucede que se suprime la influencia de $\text{Si}_{2'}$ aumentando indiscriminadamente los factores de DW de dicho átomo. Por estas razones descartamos este modelo como representativo de este sistema.

6.5 Discusión

Este estudio basado en la difracción de fotoelectrones favorece claramente la adsorción de N sobre los restatomo de la superficie Si(111)7x7. Asumiendo la conservación del número de enlaces del sistema, el N se encuentra formando la especie NH₂. En este estudio encontramos que el N se adsorbe en un sitio restatomo con una distancia de enlace de $(1.71 \pm 0.02) \text{Å}$ y que el sustrato se modifica muy poco respecto de la reconstrucción Si7x7 limpia.

El modelo de los adatomos no reproduce bien las modulaciones de difracción. Podemos llegar a obtener una pequeña mejoría en este modelo si aumentamos los factores DW_{Si-vol} en forma indiscriminada, ie., suprimiendo todos los átomos de Si menos Si_A o distorsionando la superficie llegando a una estructura que no tiene sentido físico. Descartamos absolutamente este modelo como el representativo en esta reconstrucción.

Que el sitio de adsorción sea un sitio restatomo es sorprendente ya que contradice el razonamiento descrito en la introducción. Sin embargo, hay cálculos teóricos que muestran la existencia de un camino de reacción que concluye con los fragmentos NH₂ sobre los restatomo. Lu et al [102] muestra que la energía de adsorción en sitios adatomos y restatomo es muy similar. En este trabajo explica que la reacción puede iniciarse también en un restatomo debido a que hay un mecanismo de transferencia de carga entre los enlaces sueltos del restatomo a los de adatomo aún cuando la molécula esté a una distancia considerable del sustrato (3.4Å). Este mecanismo muestra la flexibilidad de transferencia de carga entre los estados de los enlaces sueltos.

Quizás sea conveniente recordar que hay una diferencia sustancial en cuanto al caracter de los sitios de adsorción en restatomo y adatomos. Sus caracteres son bien diferenciados. El restatomo posee un enlace suelto más convencional, tiene asociado un estado que no dispersa y está localizado, mientras que en el caso de los adatomos la carga en el enlace suelto está más deslocalizada en la región de los enlaces hacia abajo del adatomo. Tal vez esta diferencia entre los enlaces sueltos en este sistema respecto de los enlaces sueltos asociados a los dímeros de Si en la superficie Si(100)2x1 sea la causa de que el mecanismo de interacción sea diferente.

Si bien encontramos que el modelo de los adatomos no reproduce las modulaciones de difracción, podemos evaluar la posibilidad de que pequeñas cantidades de NH₂ se adsorba en dichos sitios. Para ello se mezclaron los modelos adatomos y restatomo buscando una mejora para alguna proporción entre ambos modelos. Consideramos la intensidad total de difracción como $I(k) = I_R(k)\alpha + I_A(k)(1 - \alpha)$, donde I_R es la intensidad que deviene de la presencia de los seis restatomo, I_A es la intensidad que deviene de la presencia de los seis adatomos centrales, y α es la proporción de restatomo a adatomos. El ajuste del parámetro α se muestra en la fig. 6.12. La modulación de las curvas de difracción para una mezcla con $\alpha = 0.92 \pm 0.07$, mejora los factores de confiabilidad a $R_m = 0.11$ y $R_d = 0.18$. Uno debería optimizar la estructura atómica para cada valor de α , ya que en distintas proporciones de los modelos presentes la geometría optimizada puede variar. Si embargo, es claro que una ocupación tan chica en sitios adatomos es improbable que vaya a modificar la estructura atómica encontrada para el modelo de los restatomo.

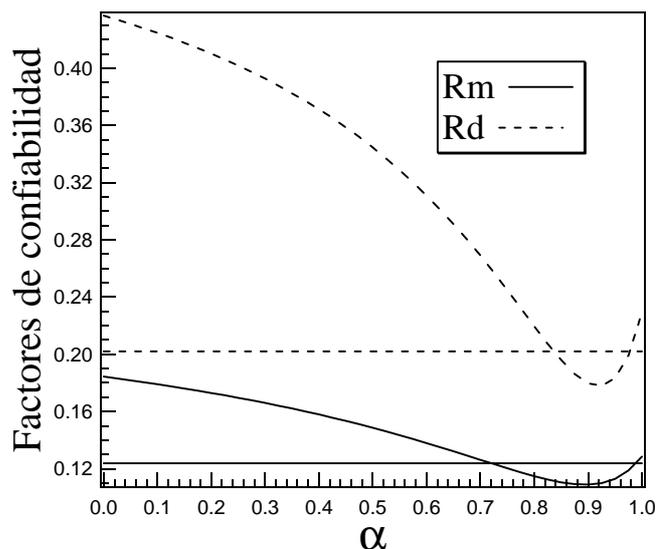


Figura 6.12: Factor de confiabilidad R_m y R_d que muestran la dependencia de la calidad del ajuste teoría experimento con respecto al parámetro α , que designa la proporción de sitios restatomo respecto de adatomos

Karlsson et al. interpretó la presencia de dos componentes en el pico de fotoemisión del nivel $\text{N}1s$ como provenientes de las especies NH_2 y NH presentes en la superficie reaccionada. La especie NH , si asumimos la conservación del número de enlaces, podría hallarse insertada en el enlace hacia abajo asociado al adatomo, ya que son los más débiles de la superficie $\text{Si}(111)7\times 7$. En nuestro trabajo no encontramos evidencias de otras especies químicas coadsorbidas debido a que los espectros de fotoemisión no se tomaron con la resolución necesaria. Sin embargo, notamos un cierto ensanchamiento en el pico de fotoemisión $\text{N}1s$ que podría sugerir la presencia de más de una especie coadsorbida.

Si la especie NH estuviera presente con una coordinación dos, ie, unida a dos átomos de Si , los átomos de N no podrían estar encima de un Si . Además, la inserción de NH en un enlace Si-Si provocaría un desorden local en la superficie. Este desorden provocaría que las modulaciones de difracción provenientes del fragmento NH sean débiles en todas las direcciones, y en particular a emisión normal, por la ausencia de un átomo de Si en geometría de retrodispersión. Si sumamos al espectro de difracción de los fragmentos NH los correspondientes al fragmento NH_2 se va a reducir la modulación de difracción en direcciones de emisión cercanas a la normal. Sin embargo, las amplitudes de las modulaciones de difracción experimentales son bien definidas y se reproducen muy bien por el modelo de los restatomo. Este hecho refleja que hay un orden respecto del N en gran medida de acuerdo a un modelo definido, el restatomo en este caso. Este hecho nos permite asegurar que de existir otro sitio de adsorción, es minoritario.

Un paso posterior a este estudio sería realizar estudios de alta resolución de los picos de fotoemisión del nivel $\text{N}1s$ para indagar si existen otras componentes, y continuar en el estudio de la interacción de

sistemas moleculares sobre esta reconstrucción que si bien se están estudiando su comprensión sigue siendo un desafío debido principalmente al tamaño y complejidad de su celda unidad. Este trabajo que acabamos de presentar constituye el primer estudio cuantitativo de un sistema molecular sobre la reconstrucción Si(111)7x7, y creemos que constituye un aporte genuino al entendimiento no sólo de la interacción entre el amoníaco y dicha superficie, sino también sobre la superficie misma.

6.6 Conclusiones

Los restatomo son los sitios de adsorción mayoritarios para el fragmento NH₂ como resultado de la interacción de la molécula NH₃ con la superficie Si(111)7x7. Este hecho está avalado por el excelente acuerdo entre las modulaciones de difracción experimentales del nivel N1s y las teóricas obtenidas para este modelo. La gran señal de difracción refleja que hay un orden respecto del átomo de N en gran medida, y el acuerdo de las modulaciones de difracción para un modelo definido, el restatomo en este caso, refleja que en la superficie hay mayoritariamente sitios de adsorción que obedecen a este modelo. En este estudio encontramos que el N se adsorbe en restatomo con una distancia de enlace de $(1.71 \pm 0.02) \text{Å}$ y que el sustrato se modifica muy poco respecto de la reconstrucción Si7x7 limpia.

Capítulo 7

Estudio de la estructura electrónica del sistema Ga/Si(111) por fotoemisión

7.1 Introducción

En este trabajo presentamos un estudio de la estructura electrónica de una fase disconmensurada que forma el Ga al adsorberse sobre la superficie Si(111)7x7 a una dosis determinada. La adsorción de átomos normalmente induce reconstrucciones que son ordenadas, periódicas y conmensuradas con el sustrato. Definimos como conmensuradas aquellas reconstrucciones cuyos vectores de la celda unidad están relacionadas racionalmente con los vectores que definen la celda unidad del sustrato. Las fases disconmensuradas surgen cuando hay una fuerte interacción entre los átomos adsorbidos, que es de la misma intensidad que la interacción adsorbato-sustrato. Este hecho origina tensiones en la superficie que son las causantes de la formación de fases disconmensuradas. Para comprender mejor el origen de esta fase, describimos a continuación el diagrama de fases del Ga en función del cubrimiento sobre la superficie Si(111)7x7.

El Ga origina varias fases a distintas dosis de deposición que remueven la reconstrucción inicial Si(111)7x7. A 1/3ML es conocido que el Ga genera una reconstrucción $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ($\sqrt{3}$ de aquí en más) basada en adatomos como se muestra en la fig.7.1a). Cada adatomo de Ga satura a tres enlaces sueltos del Si(111)1x1, y puede ubicarse en sitios T3 o H4 según esté encima de un átomo de Si de la segunda capa o no. En la fase $\sqrt{3}$ hay una importante distorsión en la direccionalidad de los enlaces sueltos asociados a la reconstrucción Si1x1 para formar los enlaces Si-Ga, por lo cual estos enlaces son débiles y químicamente poco estables [110]. Como vimos en el cap.4 1ML de Sb forma una reconstrucción $\sqrt{3}$ basada en trímeros donde el enlace Sb-Si mantiene la direccionalidad de los enlaces sueltos asociados a la reconstrucción Si1x1, resultando una superficie más estable. Diversos estudios avalan que los átomos de Ga en la reconstrucción $\sqrt{3}$ están en sitios T4, en el cual se genera un enlace entre el Ga y el átomo de Si inmediatamente por debajo. Este hecho fue evidenciado en un estudio de los modos vibracionales [105], en la correlación vibracional encontrada en un estudio de difracción de

fotodectrones [106] y en varios estudios teóricos que muestran carga electrónica inmediatamente por debajo del adsorbato [107]. El modelo T4 por la presencia de un átomo de Si debajo del Ga permite una mayor distribución y deslocalización electrónica que en el modelo H3, lo cual lo hace energéticamente más favorable [107].

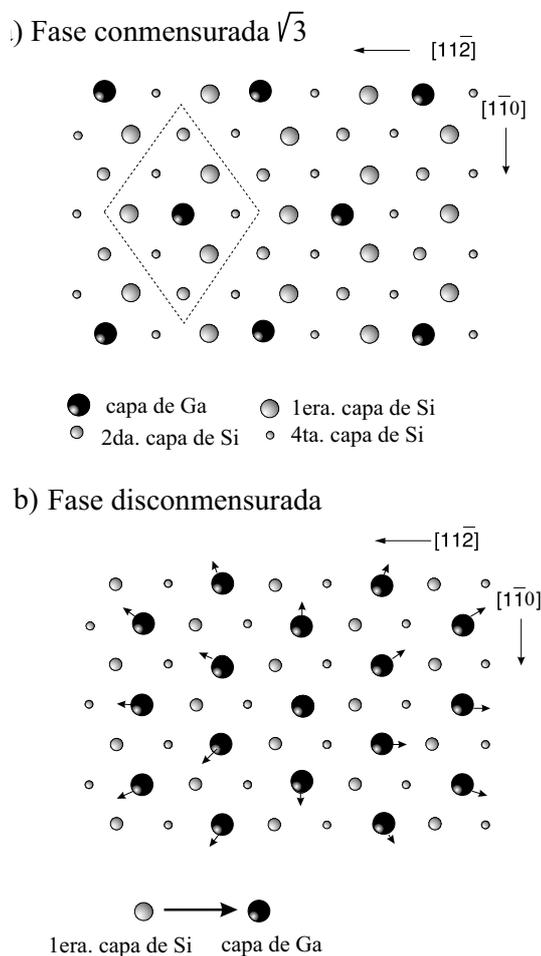


Figura 7.1: Vista de frente de la estructura atómica de las reconstrucciones $\sqrt{3}$ en el panel a) y γ en el panel b). En la fase γ el Ga reemplaza a la última capa de Si

A 0.7-0.8 ML de Ga se genera una fase disconmensurada que está esquematizada en la fig.7.1b). Según estudios previos [109, 110, 111] la estructura atómica de esta fase estaría formada por átomos de Ga que reemplazan a los átomos de Si de la última capa, tal cual lo hace el As en la reconstrucción 1x1. Cada átomo de Ga satura los tres enlaces del Si con sus tres electrones de valencia y la superficie queda pasivada y resulta estable. Como el radio covalente de átomo de Ga es de 1,26 Å, superior al de Si de 1,17Å, la capa adsorbida tiene mucha tensión por lo cual no sigue la periodicidad 1x1 del sustrato sino que tiene una celda unidad levemente mayor. Estudios de STM muestran que esta celda unidad se expande en un 7% [109]. Las tensiones acumuladas limitan el área máxima que puede alcanzar esta

reconstrucción no conmensurada provocando la ruptura de la misma y la formación de bordes donde dichas tensiones se relajan. El resultado es una interface formada por islas bidimensionales de forma aproximadamente hexagonal (no bien definida) separada por bordes donde no hay Ga adsorbido. El tamaño de estos dominios varía entre 6 y 7 veces la celda unidad del Si en una proporción de 30% y 70% respectivamente, razón por la cual se la denomina 6,3x6,3. El patrón de LEED correspondiente a esta fase se muestra en el panel III) de la fig.7.2. Las características de este patrón de LEED son muy similares a la de los patrones observados en el caso de la fase disconmensurada γ que forma el Ga sobre la superficie Ge(111), un sistema que ha sido estudiado en más detalle [112]. Por analogía, la fase disconmensurada que forma el Ga sobre el Si(111) se denomina γ . En el caso del sistema Ga/Ge(111) se han observado dos fases disconmensuradas, la fase γ y la fase β . Además de la fase γ recién descrita, la fase β está formada por dos dominios triangulares, en uno de los cuales habría una falla de apilamiento en el enlace Ga-Si. En el caso del sistema Ga/Si(111) la fase β no ha sido observada por nosotros ni en estudios previos. Hay algunos indicios que sugieren que la fase β puede estabilizarse [111].

Es muy poco lo que se conoce con certeza sobre la estructura atómica de la fase γ que se forma en el sistema Ga/Si(111) y no hay ningún estudio sobre su estructura electrónica. Estudios basados en XSW y teóricos determinaron que la capa de Ga estaría más cerca de la capa de Si, con lo cual cada átomo de Ga unido a tres átomos de Si modifica su hibridización y posee un carácter más tipo sp^2 y p_z como en el grafito [108]. La capa formada por los enlaces Si-Ga estaría débilmente unida al resto del sustrato.

Estudiamos la estructura electrónica de la fase γ 6,3x6,3 por fotoemisión tanto de los niveles internos como de la banda de valencia. La primera da información de distintos entornos químicos o sitios de adsorción a través de evaluar los corrimientos químicos de las especies que conforman la interface. La segunda da información de las estructuras de la banda de valencia que se originan o se modifican al crearse la superficie. En el capítulo 2 se describen estos dos tipos de procesos de fotoemisión. Adicionalmente, se hizo un estudio del carácter de los estados electrónicos de la banda de valencia en los puntos de máxima simetría de la red recíproca variando el vector polarización de la luz incidente respecto de la muestra. Este estudio nos permitió identificar un estado superficial que exhibe un carácter p_{zx} , en acuerdo con el carácter de los orbitales más tipo sp^2 que se presume se forman entre los átomos de Ga y de Si de la primera capa.

Este estudio de la estructura electrónica por fotoemisión es la primera caracterización electrónica completa que realizo, lo cual me permitió indagar en la problemática involucrada en un análisis de este tipo. En este estudio se exploró el diagrama de fases que forma el Ga en la superficie de Si(111)7x7 en función del cubrimiento midiendo los espectros de fotoemisión de los niveles internos del Si2p y del Ga3d. Luego se caracterizó la banda de valencia de la fase γ 6,3x6,3 del sistema Ga/Si(111).

7.2 Experimento

Este experimento se llevó a cabo en el Laboratoire pour l'Utilization du Rayonnement Electromagnetique (LURE, Orsay Francia), en la línea franco española del anillo de almacenamiento del Super Aco, que se describe en la sección 3.2. Con una muestra de Si(111) con dopado tipo n se preparó la reconstrucción superficial Si(111)7x7. La superficie limpia se orientó con XPD. Primero se realizó un estudio sistemático de las fases formadas al adsorber diferentes cantidades de Ga. Se realizaron una serie de exposiciones durante 7, 11, 15, 20, 30, 45 seg. y 2 minutos a temperatura ambiente y se obtuvo una secuencia de los estadíos por los cuales atraviesa la muestra. Luego de cada deposición, se calentó la muestra a $500^{\circ}C$ durante 3 min. En cada estadío se tomaron patrones de LEED y se realizó un estudio de fotoemisión tanto de la banda de valencia como de los niveles internos Si $2p$ y Ga $3d$. La fase γ identificada muestra un patrón de LEED característico de las fases disconmensuradas, como el obtenido por Zegenhagen et al.[111]. Una vez identificada la dosis adecuada en donde se observaba la fase γ , se depositó dicha dosis con la muestra mantenida a $500^{\circ}C$, lo cual permitió una mayor nitidez en las estructuras electrónicas formadas. En dicha fase se realizó un estudio de las relaciones de dispersión de la banda de valencia y del carácter de los estados electrónicos variando el vector polarización del haz incidente respecto de la muestra.

7.3 Análisis y resultados

7.3.1 Secuencia de fases variando la dosis depositada

En este estudio se exploró el diagrama de fases que forma el Ga en la superficie de Si(111)7x7 en función del cubrimiento midiendo los espectros de fotoemisión de los niveles internos del Si y del Ga. En las fig. 7.3 y 7.4 se analiza una secuencia de los niveles internos Ga $3d$ y Si $2p$ por fotoemisión en función del tiempo de deposición de Ga. Los tiempos de deposición de Ga fueron de 7 seg., 15 seg. y 2 minutos. Conjuntamente se analizaron los patrones de LEED en cada estadío, que se muestra en la fig. 7.2. Los patrones de LEED dan una idea de la periodicidad de la reconstrucción formada, y son de gran ayuda para identificar las fases en cada estadío. En el panel I) de la fig.7.2 se muestra el patrón correspondiente al Si limpio en su reconstrucción 7x7. En el panel II) se observa una periodicidad $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ correspondiente a la deposición durante 7 seg. Finalmente en el panel III) se observa el patrón correspondiente a la fase γ , que se formó luego de la deposición durante 15 seg. y que se mantuvo a dosis mayores (2 minutos). Este patrón de LEED coincide con el observado en un estudio previo [111].

Los picos de fotoemisión fueron ajustados por una función Voigt, que es la convolución de la función Lorentziana y Gaussiana, más un fondo. La función Lorentziana contempla el ancho del pico de fotoemisión originado por la vida media de dicho nivel, y la función Gaussiana tiene en cuenta el ancho originado por la resolución en energía del haz incidente y la resolución en energía del detector.

A continuación describiremos y analizamos los niveles internos de ambas secuencias. Cada secuencia está alineada según un nivel de referencia, la componente de volumen en el caso del Si $2p$ y la componente

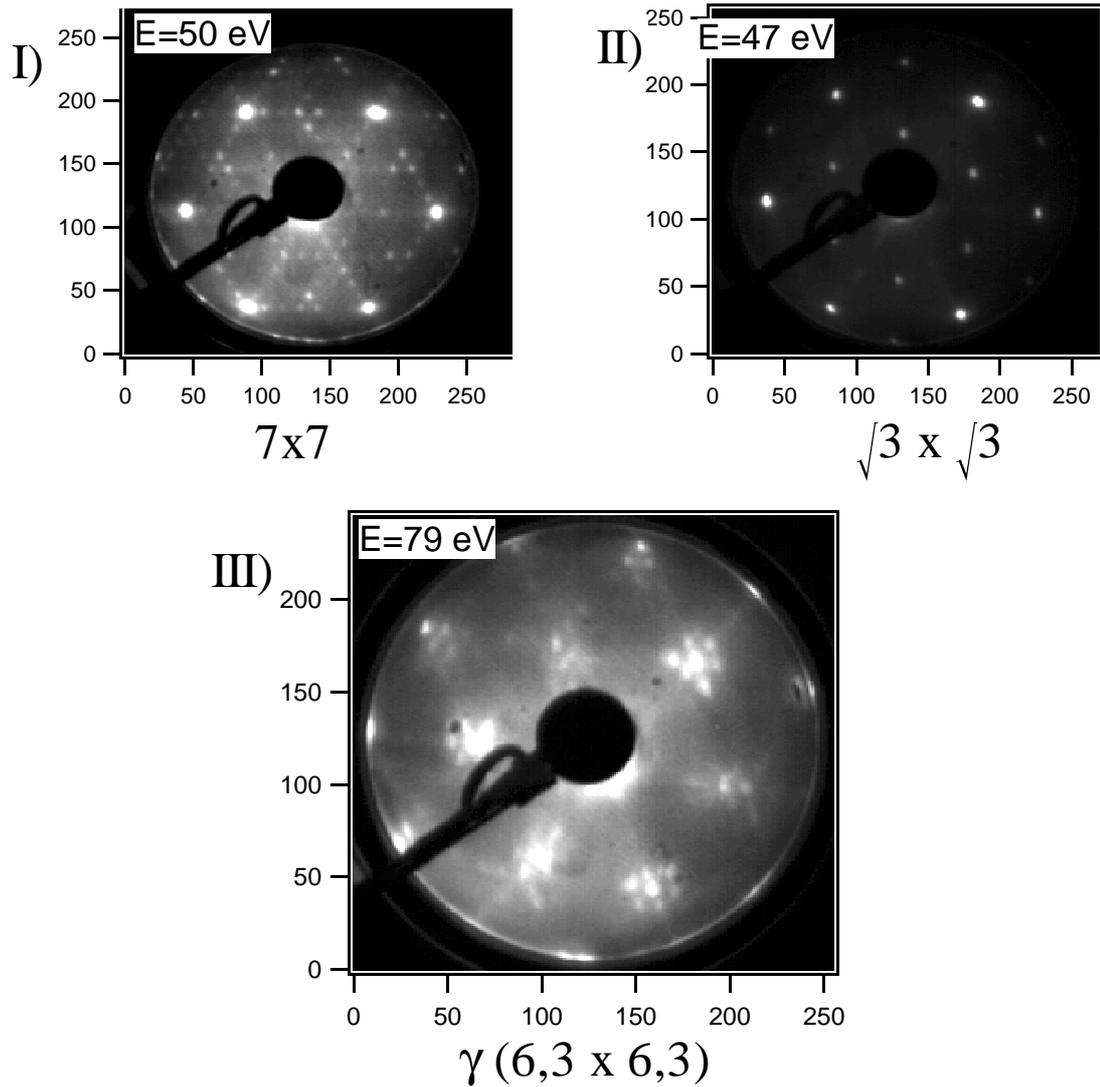


Figura 7.2: Patrones de LEED en cada estadio de deposición. En el panel I) se muestra el patrón correspondiente al Si limpio en su reconstrucción 7×7 , en el panel II) se observa una periodicidad $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ correspondiente al primer estadio (7 seg.), y finalmente en el panel III) se observan los máximos provenientes de la fase γ , que se mantuvieron en los dos últimos estadios.

A1 en el caso del Ga $3d$. Los corrimientos químicos respecto de un nivel de referencia son positivos o negativos según estén a la izquierda o derecha de dicha referencia, respectivamente. Los mismos están expresados en eV . en todos los casos.

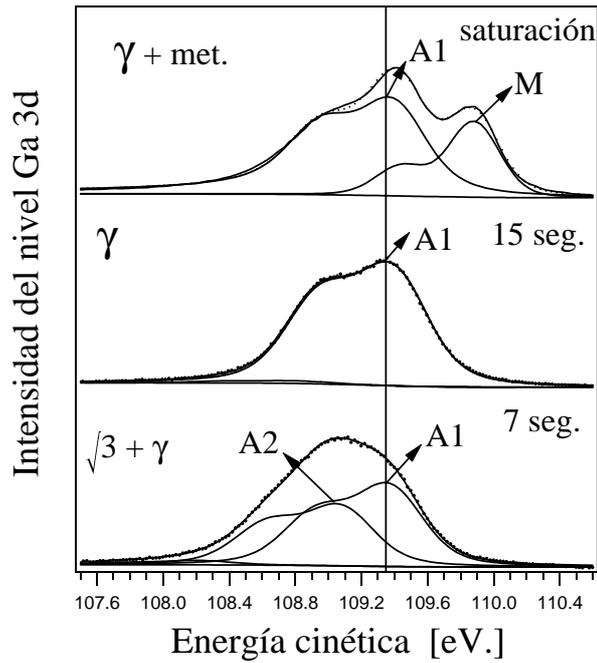


Figura 7.3: Espectros de fotoemisión del nivel Ga $3d$ para cada estadio de deposición de Ga. Los mismos fueron tomados a emisión normal y la energía del fotón incidente es de 130 eV . En el panel inferior se muestra el espectro correspondiente a la coexistencia de dos fases, γ y $\sqrt{3}$; en el siguiente estadio se observa una sola componente que identificamos con la fase γ , y en el tercer estadio puede observarse claramente una nueva componente que asignamos al crecimiento de islas de Ga de carácter metálico.

Ga $3d$

Estos ajustes fueron hechos considerando un desdoblamiento del nivel $3d$ por interacción spin-órbita de 0.44 eV ., un ancho lorentziano de $0.16\text{-}0.17 \text{ eV}$., y una intensidad relativa del doblete de 0.7 . El ancho gaussiano es de $\approx 0.35 \text{ eV}$..

- En el primer estadio hay una coexistencia de dos componentes A_1 y A_2 separadas por 0.285 eV ..
- En el estadio siguiente predomina sólo una componente.
- En el último estadio, se observan dos componentes A_1 y M , separadas por $\approx -0.47 \text{ eV}$..

Si $2p$

Estos ajustes fueron hechos con un desdoblamiento del nivel $2p$ por interacción spin-órbita de 0.61 eV ., un ancho lorentziano de 0.085 eV ., y una intensidad relativa del doblete de 0.55 . El ancho gaussiano se ajustó en 0.35 eV ..

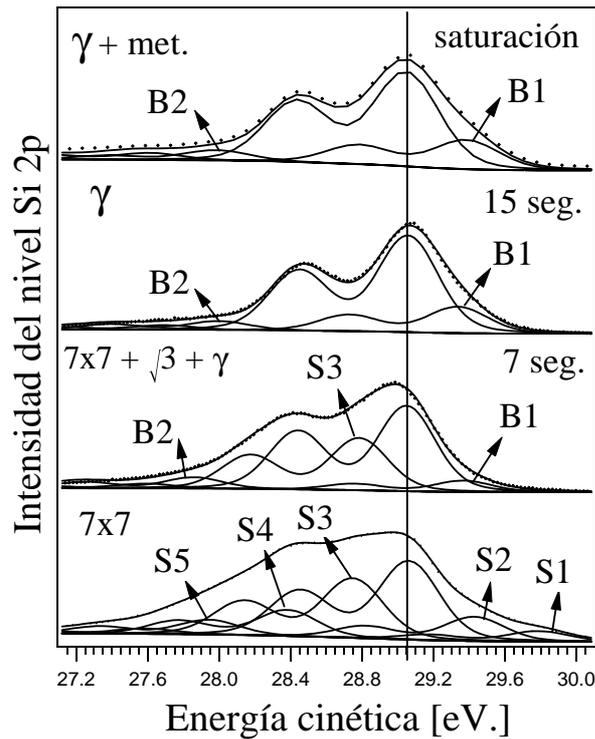


Figura 7.4: Espectros de fotoemisión del nivel Si $2p$ para cada estadio de deposición de Ga. Los mismos fueron tomados a emisión normal y la energía del fotón incidente es de 130 eV . En el panel inferior se muestra el espectro del Si limpio en su reconstrucción 7×7 ; en el siguiente estadio hay una conjunción de fases, y en los dos restantes se observa que el sustrato está completamente pasivado

- Siguiendo los resultados obtenidos en estudios previos del espectro del nivel Si $2p$ de la superficie Si(111) 7×7 , ajustamos dicho espectro con 5 componentes. Existe un consenso general que la componente S1 corresponde a los Si restatomos y la S3 a los Si adatomos y los backadatomos. Nombramos con el término backadatomos a los tres átomos de Si que son saturados por un adatomo, que están inmediatamente debajo de éste. Los corrimientos químicos de las componentes S1 y S3 obtenidas en nuestro ajuste son de $S1=-0.72\text{ eV}$. y $S3=0.33\text{ eV}$., respectivamente. En el trabajo de Lelay et al.[114] se identificaron las componentes $S1=-0.7\text{ eV}$., $S3=0.24\text{ eV}$. (adatomos) y $S3'=0.5\text{ eV}$. (backadatomos), y en el trabajo de Urbergh et al.[115] se identificaron las componentes $S1=-0.76\text{ eV}$. y $S3=0.32\text{ eV}$..
- Las principales componentes en este estadio son: $B1=-0.33\text{ eV}$. y $S3=0.26\text{ eV}$.. Comparando este espectro con el de la Si 7×7 , observamos que componente S3 asociada a los adatomos y backadatomos persiste y es considerable, que la componente S2 disminuyó hasta casi desaparecer, y que la componente asociada a los restatomos S1 desapareció totalmente.
- Las principal componente de superficie del sustrato en los dos últimos estadios es $B1=-0.3\text{ eV}$..

En el primer estadio de deposición, durante 7 segundos, observamos que en el espectro del Si $2p$ la componente S3 asociada a los backadatomos y adatomos persiste. Esto sería un indicativo que hay sitios adatomos de la 7×7 que no han interactuado con el adsorbato. Además, en el espectro de fotoemisión del Ga $3d$ observamos que hay una coexistencia de dos componentes, las cuales se atribuyen a la presencia de dos sitios de adsorción. Podemos pensar que estos sitios provienen de fases estables a distintas dosis, la fase $\sqrt{3}$ a $1/3$ de monocapa y la fase γ a casi una monocapa. Observamos que sólo la fase $\sqrt{3}$ se evidencia en el patrón de LEED, lo cual es indicativo de la periodicidad en regiones de $\approx (100 \text{ \AA})^2$ donde hay orden. La presencia de A1 es indicativo que hay pequeñas regiones donde se va formando otra fase, la fase γ . Notemos que a igual intensidad de Ga de las fases γ y $\sqrt{3}$, la relación en superficie es 1 a 3, ie, el Ga ocupa 3 veces más superficie con la fase $\sqrt{3}$ que la γ (a igual intensidad de fotoemisión del Ga $3d$ en las dos fases, hay un 25 por ciento de fase $\sqrt{3}$ y un 75 por ciento de γ debido a que el cubrimiento de $\sqrt{3}$ es 0.33ML y de la fase γ es ≈ 1 ML).

Cabe recalcar que la deposición del Ga en todos estos casos se hizo a temperatura ambiente y luego se calentó la muestra. Esto pudo haber inducido a que la superficie no formara fases bien definidas. Además la evaporación pudo no haber sido homogénea lo cual pudo ocasionar la coexistencia de varias fases sobre todo en los primeros estadios.

En los dos restantes estadios observamos que el sustrato no modificó su espectro de fotoemisión, lo cual es un claro indicio que el sustrato quedó completamente pasivado. La componente B1 está asociada a la presencia de Ga debido a que su electronegatividad es menor que la del Si, e induce a que los niveles del Si estén más apantallados. El espectro de fotoemisión del Ga $3d$ muestra en el estadio con una deposición de 15 seg. una sola componente, lo cual es indicativo que sólo hay una fase formada, y que, conjuntamente con lo que se observa en el patrón de LEED, la identificamos con la fase γ . En condiciones de saturación, se observa además la componente M que asociamos a la presencia de Ga metálico. Después de cubrirse la primera capa de Ga comienza a crecer Ga metálico probablemente en forma de islas. El Ga tiene una electronegatividad menor que el Si, luego cuando se une a él sus niveles internos están menos apantallados y más ligados que en estado metálico.

El patrón de LEED de esta fase disconmensurada se muestra en la fig.7.2 y su formación puede entenderse como sigue. En el límite cinemático existe un consenso que se puede construir el patrón de difracción como la suma del patrón del sustrato y de la del adsorbato. La presencia de dispersión doble puede generar máximos adicionales de intensidad menor que los provenientes de procesos de dispersión simple. En la fig. 7.5 se muestran en forma esquemática los máximos generados por la periodicidad 1×1 del sustrato, por la periodicidad del adsorbato que aquí modelamos como $(1,1 \times 1,1)$, y por la interacción de los electrones en ambos a la vez. En el patrón de LEED sólo se observan máximos cerca de los correspondientes a la estructura 1×1 . Esto responde a que sólo contribuyen por un lado una capa de la estructura disconmensurada y por otro sólo interacciones de dispersión doble. Se observó además una modulación de los patrones en función de la energía con una simetría cada 120° que alterna la intensidad de los máximos.

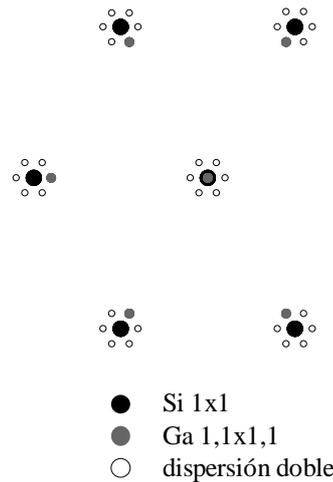


Figura 7.5: Esquema de como puede interpretarse el patrón de LEED a partir de la periodicidad del sustrato, del adsorbato y de la interacción del electrón entre ambos.

En este estudio se exploró el diagrama de fases que forma el Ga en la superficie de Si(111)7x7 en función del cubrimiento. Se indentificó la dosis de deposición en la cual se forma la fase γ , cuya estructura electrónica de la banda de valencia queremos indagar. Con esta dosis de deposición, se preparó la muestra pero manteniéndola a $500^{\circ}C$ durante la deposición. Esto nos garantiza la mejor formación de la fase a estudiar, la fase γ en este caso. El estudio de esta secuencia de fases se llevó a cabo evaporando y luego calentando la muestra a $500^{\circ}C$, porque nos asegura en mayor medida que la dosis evaporada es la dosis depositada.

7.3.2 Banda de valencia de la fase γ

A continuación presentamos un estudio de fotoemisión de la banda de valencia de la fase γ , en el cual se indagaron específicamente las relaciones de dispersión de los estados electrónicos y el carácter de los estados electrónicos superficiales encontrados.

Relación de dispersión de la estructura electrónica

La celda unidad de la superficie Si(111)1x1 y los puntos de máxima simetría de la red recíproca en la primera zona de Brillouin están esquematizados en la fig. 7.6. La orientación de la superficie Si(111)7x7 limpia se hizo a partir del espectro de difracción de fotoelectrones aplicado al nivel Si2p variando las direcciones azimutales para el ángulo polar $\theta=35^{\circ}$ (fig.7.7). Este espectro se midió irradiando la muestra con fotones de una energía $h\nu=600 eV$, con lo cual la energía cinética de los electrones del nivel Si2p es de $\approx 500 eV$, lo cual nos sitúa en el régimen de difracción de altas energías cinéticas donde prevalece el enfoque hacia adelante. Recordar que en la dirección ΓM a $\theta=35^{\circ}$ es una dirección de enfoque para el Si terminado como en el volumen, como puede verse en la fig. 4.4. En el caso de la superficie Si(111)7x7

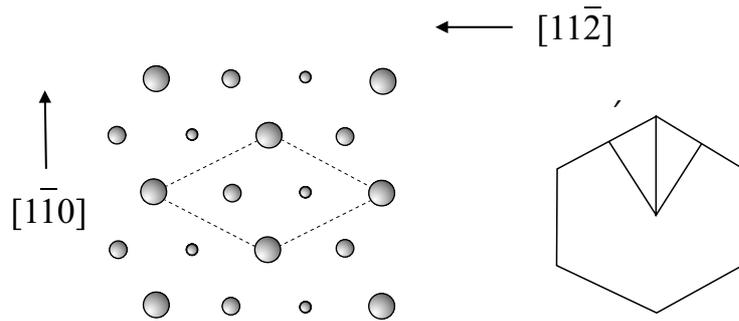


Figura 7.6: Celda unidad de la superficie Si(111)1x1 y la primera zona de Brillouin de la red recíproca junto a los puntos de máxima simetría. Las direcciones ΓM y $\Gamma M'$ se corresponden con las direcciones azimutales $[11\bar{2}]$ y $[\bar{1}\bar{1}2]$, respectivamente

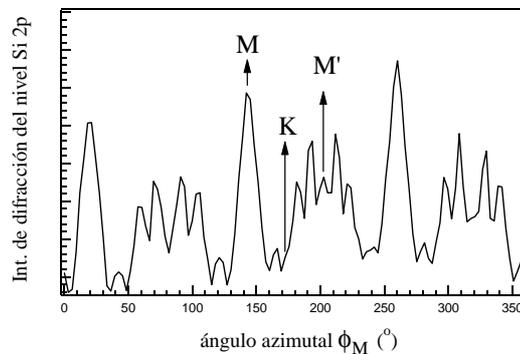


Figura 7.7: Espectro de difracción de fotoelectrones azimutal a $\theta=35^\circ$ aplicado al nivel Si2p de la reconstrucción Si(111)7x7. Este espectro se tomó con una energía del fotón incidente de $h\nu=600 \text{ eV}$. Por medio de las direcciones de enfoque se identificaron las direcciones de máxima simetría en el espacio recíproco ΓM , $\Gamma M'$ y ΓK

limpia la capa de los resatomos sigue otra secuencia en una de las mitades de la celda unidad denotada mitad F en la fig.1.6, con cual hay algunos átomos que no contribuyen a la señal en el eje ΓM y si lo hacen en $\Gamma M'$. Sin embargo, la contribución del Si de volumen al efecto de enfoque en ΓM sigue siendo dominante.

La estructura de bandas de la fase disconmensurada γ en el sistema Ga/Si(111) se determinó utilizando un haz de radiación sincrotrón monocromático ($h\nu=34 \text{ eV}$). Los espectros de la banda de valencia se tomaron cada un grado partiendo de la normal a la muestra hacia las tres direcciones de máxima simetría M, M' y K, cubriendo un rango de θ de $[0,50]^\circ$. Dichas bandas muestran estructuras electrónicas bien definidas. Se mapearon las relaciones de dispersión de los estados electrónicos identificando los máximos en las bandas de valencia de la fase γ en las direcciones ΓM , $\Gamma M'$ y ΓK (fig. 7.8,7.9 y 7.10 respectivamente). Para cada dirección de máxima simetría se graficó la energía cinética

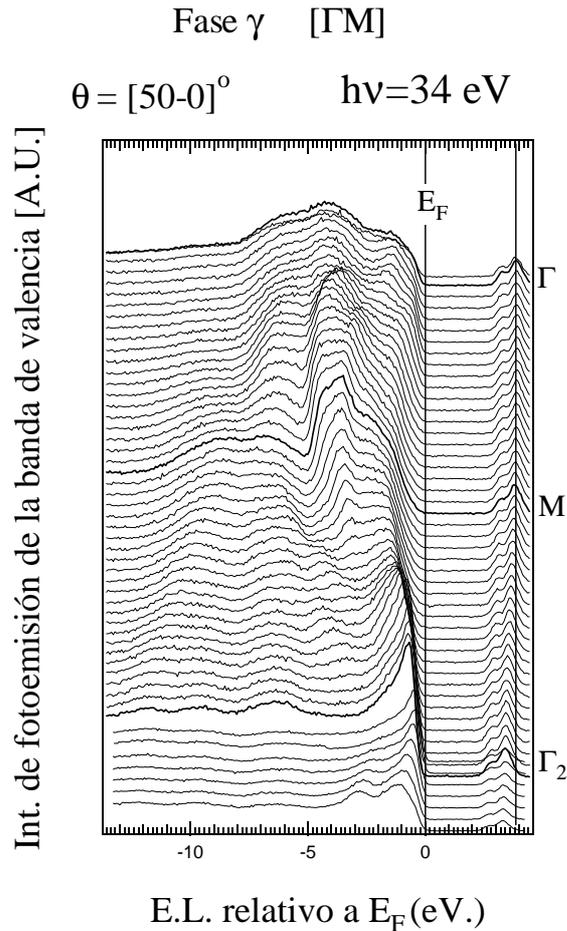


Figura 7.8: Intensidad de fotoemisión de la banda de valencia de la fase γ en la dirección Γ M en función de la energía de ligadura (E.L.) respecto del nivel de Fermi. La energía del fotón incidente es $h\nu = 34 \text{ eV}$.

de las estructuras electrónicas referida a la energía cinética del nivel de Fermi ($E_f - E_{cin,F}$) respecto de $k_{\parallel} = 0.51233 * \text{sen}(\theta) * \sqrt{E_{cin}}$; en los gráficos de la fig. 7.11 se muestran las relaciones de dispersión de los estados electrónicos en las direcciones GM, GM' y GK. El nivel de Fermi (E_F) se midió en una muestra de Cu previo al mapeo de bandas; dicha referencia de Cu estuvo en contacto permanente con la muestra en cuestión. De allí se dedujo que $E_F = 29.6 \text{ eV}$. en los mapeos de GM' y $E_F = 29.57 \text{ eV}$. en GM (fig. 7.12). En el mapeo de GK no se midió E_F pero de la concordancia de las bandas medidas en emisión normal con el vector polarización del haz incidente en la direcciones azimutales GK, GM', GM se deduce que $E_F = 29.6 \text{ eV}$. en GK (fig. 7.13). La bandas medidas en GM' y GM están acomodadas según los niveles de Fermi deducidos en cada caso. Observar que en fig. 7.13 las estructuras electrónicas principales de la banda coinciden en los 3 espectros, mientras que los picos de Si 2p ($E_L \approx 102 \text{ eV}$) originado por el cuarto orden del monocromador ($h\nu = 34 \text{ eV} \cdot 4 = 136 \text{ eV}$., lo cual resulta en $E_{cin} \approx$

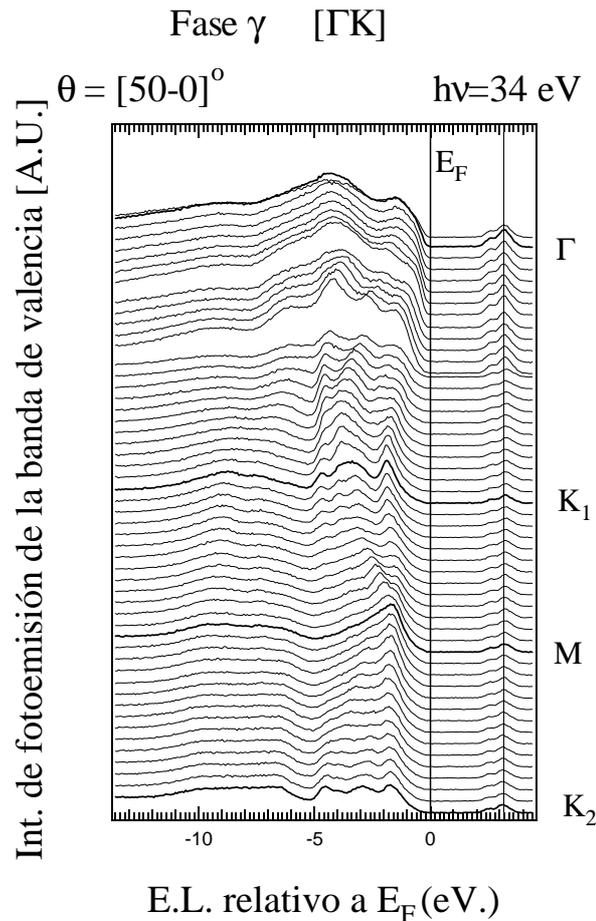


Figura 7.9: Intensidad de fotoemisión de la banda de valencia de la fase γ en la dirección ΓK en función de la energía de ligadura (E.L.) respecto del nivel de Fermi. La energía del fotón incidente es $h\nu=34$ eV..

34 eV.), no coinciden en todos los casos. Cabe destacar que las diferencias encontradas (0.6 eV.) se deben a variaciones de $h\nu$ del orden de 0.15 eV., que es una cantidad menor y pequeña, y quiere decir que si en el caso GM' y GM irradiamos la muestra con 34 eV., en GK lo hicimos con 33.85 eV.. A pesar que las diferencias en $h\nu$ de 0.15 eV. se traducen en el espectro GK, estas son pequeñas y además todas las demás estructuras coinciden perfectamente. Notar que en el mapeo de bandas en la dirección GM (fig. 7.8) los picos de Si 2p no están alineados, y aquí aplicamos este mismo razonamiento recién mencionado.

Para identificar los estados de superficie se podría haber medido en puntos específicos de la red recíproca variando $h\nu$, con lo cual se estaría modificando la excitación sólo en $k_{i\perp}$ y sería la misma para $k_{i\parallel}$. Si los estados electrónicos se modifican no son de superficie. Ahora, que no se modifiquen no necesariamente implica que sean de superficie, pueden ser de volumen que no dispersen en $k_{i\perp}$. No se llegó a

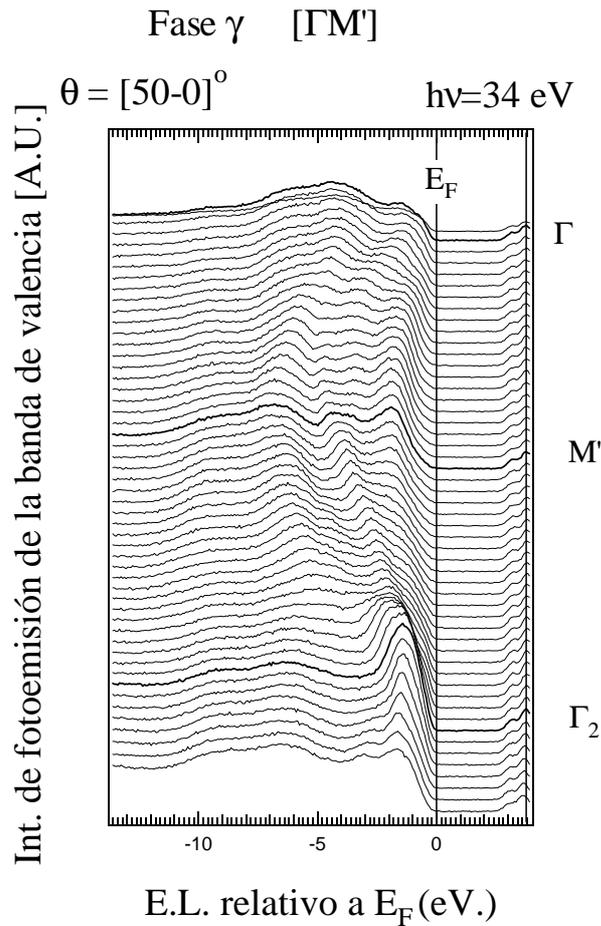


Figura 7.10: Intensidad de fotoemisión de la banda de valencia de la fase γ en la dirección $\Gamma M'$ en función de la energía de ligadura (E.L.) respecto del nivel de Fermi. La energía del fotón incidente es $h\nu = 34 \text{ eV}$.

hacer esta identificación por falta de tiempo. Para identificar cuales estructuras electrónicas pertenecen al volumen y cuales a la superficie se superpusieron las relaciones de dispersión medidas en esta fase γ con la proyección sobre el plano de la superficie de las bandas de volumen de Si calculadas teóricamente [116]. Para superponer ambos resultados correctamente es necesario encontrar una referencia común en la escala de energías. Este análisis requiere cierto cuidado ya que la distancia entre el borde de la banda de valencia del volumen y el nivel de Fermi depende de cada interface en particular debido al efecto de doblado de bandas que ocurre en las superficies semiconductoras. Este efecto se ilustra en la fig.7.16. La existencia de estados de superficie por debajo del nivel de Fermi pueden acumular carga en la superficie.

En el panel a) se muestra el diagrama energético del semiconductor en el volumen, cuyo nivel E_F [119] está determinado por la presencia de un dopante tipo n, y de un estado de superficie como si el

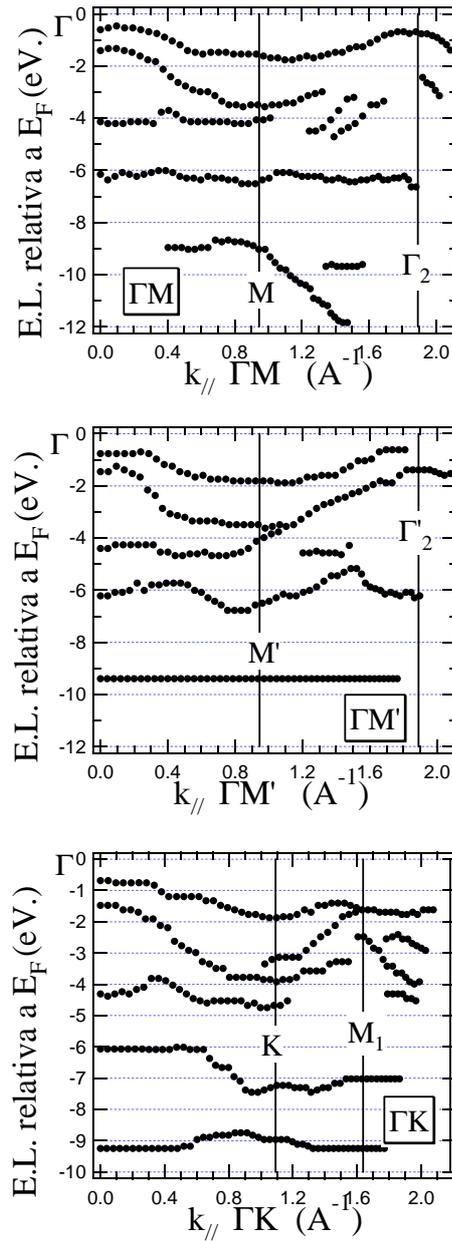


Figura 7.11: Relaciones de dispersión experimentales de los estados electrónicos de la banda de valencia de la fase γ referidas al nivel de Fermi respecto del vector de onda del electrón paralelo a la superficie k_{\parallel} . Las mismas se obtuvieron a partir de los espectros de las fig.7.8, 7.9 y 7.10, que corresponden a las direcciones de emisión ΓM , $\Gamma M'$ y ΓK , respectivamente. La energía del fotón incidente es $h\nu=34eV$.

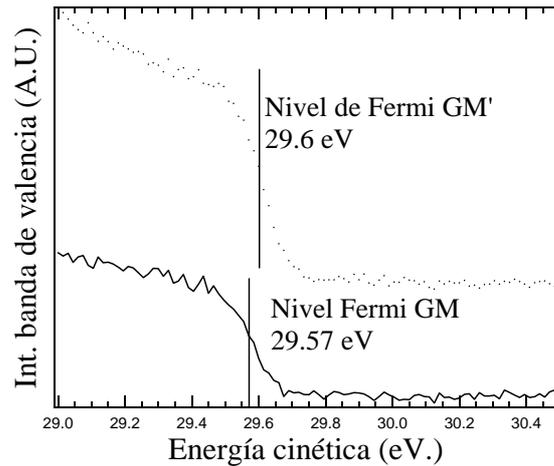


Figura 7.12: Determinación del nivel de Fermi (E_F) medido en una muestra de Cu previo al mapeo de bandas; dicha referencia de Cu estuvo en contacto permanente con la muestra en cuestión. De allí se dedujo que $E_F=29.6 \text{ eV}$. en los mapeos de GM' y $E_F=29.57 \text{ eV}$. en GM .La energía del fotón incidente en ambos casos es $h\nu=34 \text{ eV}$.

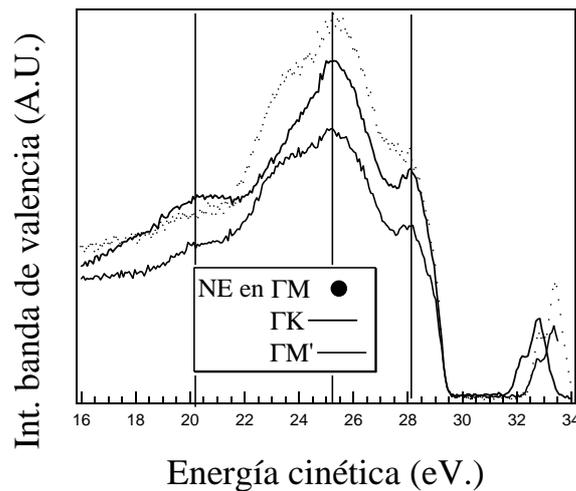


Figura 7.13: Bandas de valencia medidas a emisión normal (EN) con el vector polarización del haz incidente en la direcciones azimutales GK, GM', GM. Por comparación de las estructuras superficiales se deduce que $E_F=29.6 \text{ eV}$. en GK

sistema estuviese congelado. Si permitimos que la carga fluya del volumen hacia los estados superficiales, se produce un cambio en el potencial superficial que va sobreponiéndose a este flujo de carga hasta que hay un equilibrio cuando E_F de la superficie y del volumen son iguales (panel b). La presencia de esta carga en los estados de superficie, produce un doblado del potencial de la banda de conducción y de

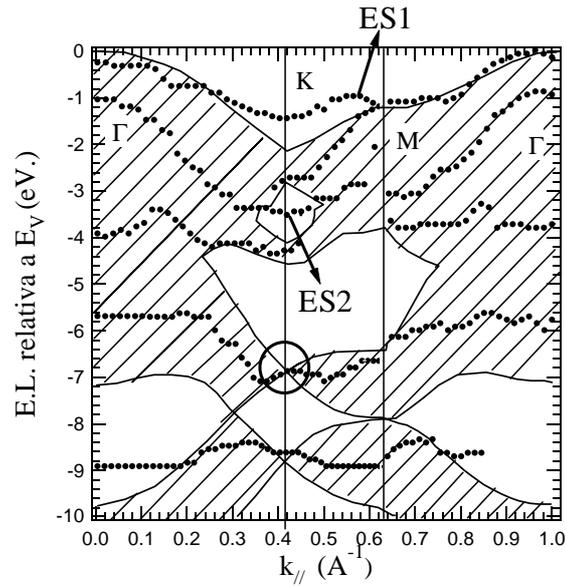


Figura 7.14: Relaciones de dispersión de la estructura electrónica de la banda de valencia de la fase γ del sistema Ga/Si(111) superpuestas a las bandas de volumen proyectadas del silicio puro

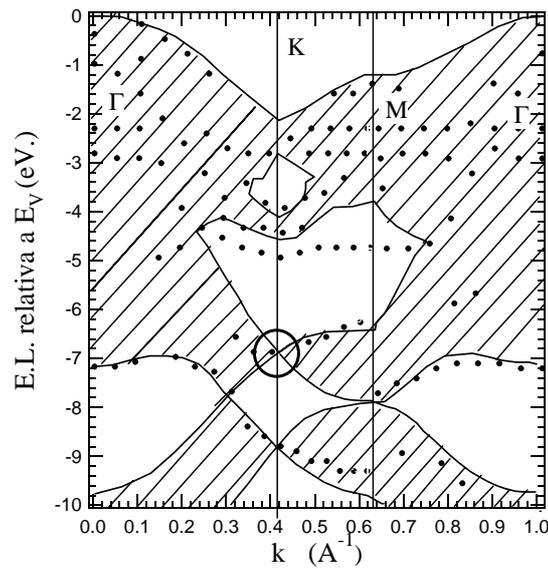


Figura 7.15: Relaciones de dispersión de la estructura electrónica de la banda de valencia de la reconstrucción 1x1 del sistema H/Si(111) superpuestas a las bandas de volumen proyectadas del silicio puro

valencia que comúnmente se denomina como *doblado* de bandas que altera ($E_F - E_V$).

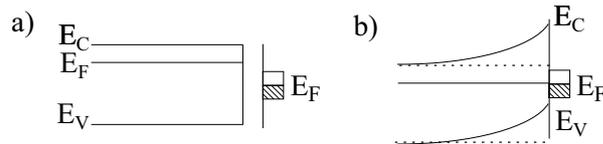


Figura 7.16: Diagrama esquemático del doblado de bandas originado por la presencia de estados de superficie. En el panel a) se describe el diagrama energético del semiconductor en el volumen, cuyo nivel E_F [119] está determinado por la presencia de un dopante tipo n, y de un estado de superficie como si el sistema superficie-sustrato estuviesen congelados. Si permitimos que la carga fluya del volumen hacia los estados superficiales, se produce un cambio en el potencial superficial que va sobreponiéndose a este flujo de carga hasta que hay un equilibrio cuando E_F de la superficie y del volumen sean iguales (panel b)

En nuestro caso, para ubicar en la escala de energías las bandas proyectadas de volumen sobre la estructura de bandas experimentales se utilizó la siguiente referencia. Se sabe que hay un estado de volumen en el punto K con una energía de ligadura de $6.9 eV$. respecto del borde de la banda de valencia E_V que esta confinado según k_{\perp} , es decir no dispersa en dicha dirección [117]. Dicho estado ha sido observado en otros sistemas como $Al/Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ y $Si(111)7\times 7$. En la fig. 7.14 se muestra las relaciones de dispersión medidas en este sistema junto al esquema de bandas de volumen del Si proyectadas, ambos alineados de acuerdo a la presencia de este estado de superficie señalado con un círculo. De aquí pudo deducirse claramente que $(E_F - E_V) \approx 0.36 eV$., lo cual nos permitió determinar los estados de superficie como aquellos que estuvieran fuera de las regiones correspondientes a las bandas de volumen del Si proyectadas. Así pudimos identificar la presencia de dos estados de superficie, ambos localizados alrededor del punto K. Uno a $1.51 eV$. (ES1) y el otro a $3.56 eV$. (ES2), ambos respecto del nivel E_V .

Además, a modo de comparación mostramos en la fig. 7.15 las relaciones de dispersión medidas en el sistema H/Si(111) con $h\nu=32 eV$., que están referenciadas a E_V . . Notar que las relaciones de dispersión de los estados de superficie no tienen porque coincidir, ya que las reconstrucciones son distintas en ambos casos, y las relaciones de dispersión de los estados de volumen tampoco debido a la diferencia en la energía de la radiación incidente. El estado de volumen en el punto K con energía de ligadura de $6.9 eV$. también está señalado con un círculo en este caso. Además, en la fig. 7.15 se muestra la proyección de las relaciones de dispersión medidas para el sistema H/Si(111) en el esquema de bandas proyectadas. Recordar que habíamos mencionado que el H es un excelente pasivante, y aquí lo vemos reflejado en el esquema de bandas. Los estados de superficie que se generan no están en el gap fundamental, lo cual hace que esta superficie sea muy poco reactiva.

Carácter de los enlaces

En esta sección se indagará sobre la paridad de un estado, ie. si es par o impar respecto de un plano de máxima simetría del sistema, y por el otro se estudiará la direccionalidad del enlace que da origen a dicho estado. Este estudio se aplicó a los estados superficiales y está basado en variar el vector polarización del haz incidente respecto de la muestra. A continuación describiremos brevemente en qué se basa este estudio para determinar la paridad de un estado respecto de un plano de máxima simetría del sistema.

Tal como se vió en la ec.2.21 que define la probabilidad de transición entre estados ocupados y desocupados a través de la matriz de transición, la corriente fotoemitida en un ángulo sólido $d\Omega$ alrededor de la dirección (θ, φ) está dada por la suma de todas las excitaciones posibles entre los estados ocupados $|i\rangle$ con energía E_i y desocupados $|f\rangle$ con energía E_f

$$\frac{dI}{d\Omega}(E_f, \theta, \varphi) = \sum_{|i\rangle} | \langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle |^2 \tag{7.1}$$

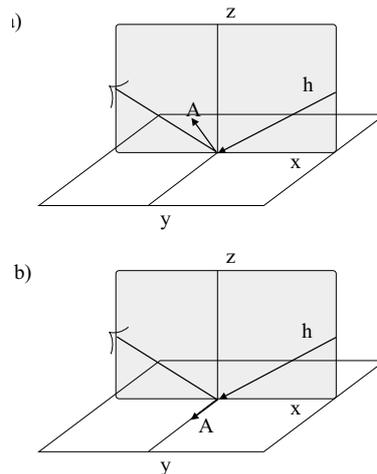


Figura 7.17: Disposición geométrica para detectar estados electrónicos con simetría par (a) e impar (b) respecto del plano de simetría x. En el panel (a) el vector polarización \vec{A} yace en el plano especular, mientras que en (b) \vec{A} es perpendicular al mismo.

Podemos inferir las simetrías del estado inicial del cristal reconstruido cuando el plano de emisión es un plano especular, ie, un plano de simetría de la reconstrucción. Se puede determinar la simetría de los estados de superficie $|i\rangle$ usando las propiedades de paridad de los elementos de matriz $\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle$. Para ello se mide en un plano de alta simetría tanto de la superficie como del volumen. Si la emisión está en un plano de alta simetría, el estado final es par porque el electrón es un estado de onda plana en el detector, con su vector momento k yaciendo en el plano de simetría del sistema, y el estado inicial detectado será par o impar dependiendo de si el vector A , que es la fuente de excitación, yace en dicho

plano de simetría o no. Veamos esto en más detalle a continuación, pero lo que quiero dejar asentado es que el estado final siempre es par por el simple hecho de estar midiendo en un plano de simetría, y que la paridad del estado inicial va a estar definida respecto de dicho plano de simetría y se determinará a través del vector polarización \vec{A} . En la fig. 7.17 se muestran las disposiciones geométricas para detectar estados electrónicos con simetría par (a) e impar (b) respecto del plano de simetría x . En el panel (a) el vector polarización \vec{A} yace en el plano especular, mientras que en (b) es perpendicular al mismo.

Si medimos de manera tal que \vec{A} esté contenido en el plano de simetría, que definimos como la dirección x , \vec{A} no tendrá componente en la dirección y , luego respecto de dicho plano el elemento $\vec{A} \cdot \vec{p}$ será par, con lo cual, teniendo en cuenta que $|\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle|$ debe ser par para ser detectado,

$$|\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle| \neq 0 \iff |i\rangle \text{ es par}$$

O sea que si medimos en esta disposición sólo veremos los estados pares respecto de dicho plano de simetría.

Si por el contrario medimos en un plano de alta simetría pero con \vec{A} perpendicular a dicho plano, $\vec{A} \cdot \vec{p} = A_y \nabla_y$ cambia la paridad del elemento de matriz con el factor ∇_y , y teniendo en cuenta que $|\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle|$ debe ser par para ser detectado,

$$|\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle| \neq 0 \iff |i\rangle \text{ es impar},$$

En esta disposición sólo veremos los estados impares respecto de dicho plano de simetría.

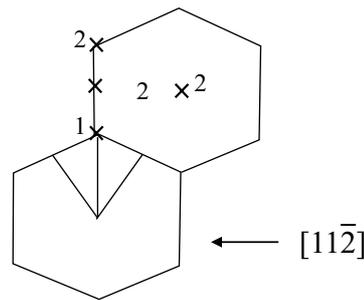


Figura 7.18: Puntos de máxima simetría de la primera zona de Brillouin demarcados con una cruz donde el carácter de las estructuras electrónicas de la banda de valencia han sido estudiadas

En nuestro caso sólo se midieron estados pares, ya que se midió con un detector ubicado en $\varphi_A=0$ y sólo moviendo θ_A , de manera que éste se movía sólo en el plano donde yace \vec{A} , y ajustando φ_M de manera tal que el plano de detección coincida con un plano de simetría del cristal. En los planos de simetría del cristal se estudió la direccionalidad del enlace que da origen a los estados superficiales. La idea subyacente en este razonamiento es que cuando el vector polarización es paralelo al enlace que genera un estado superficial, éste estado se verá más intenso. El elemento de matriz de transición integra sobre $\vec{A}(r)$ y sobre el estado inicial $|i\rangle$, y si $\vec{A}(r)$ coincide con la direccionalidad del enlace que da lugar al estado $|i\rangle$ se maximizará su intensidad. Variando θ_M se iban consiguiendo distintos ángulos de incidencia a la muestra, con lo cual paralelamente se iba variando el vector \vec{A} desde posiciones cercanas a la normal de la muestra (con θ_M rasantes) a rasantes (con θ_M cercano a la normal). De

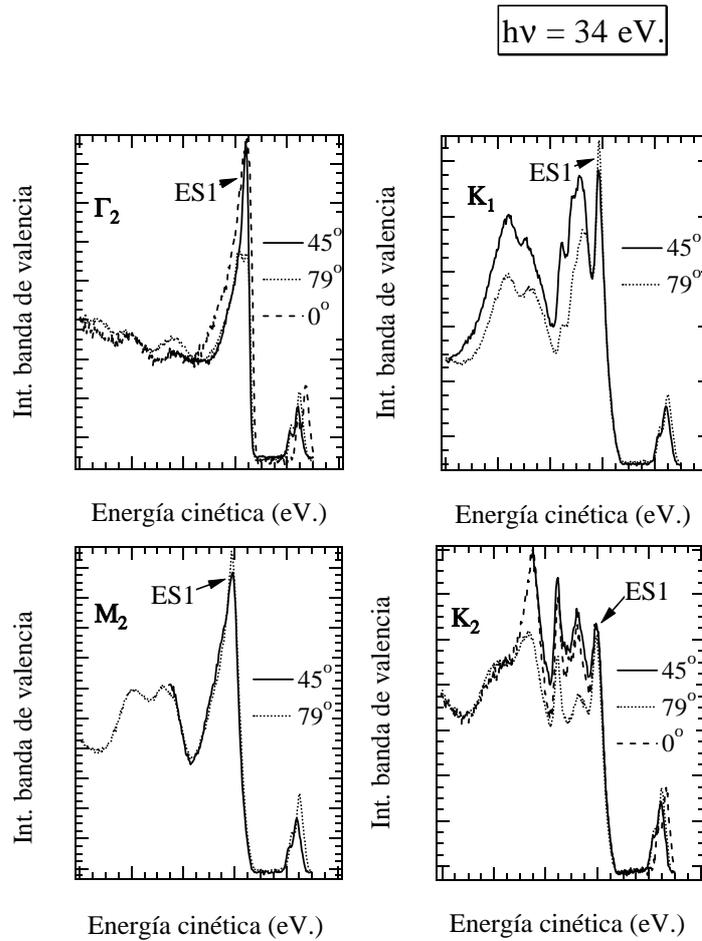


Figura 7.19: Estructura electrónica de la banda de valencia de la fase γ medida en los puntos de máxima simetría de la red recíproca que se muestran en la fig. 7.18. En cada gráfico se superponen los espectros medidos variando el ángulo de incidencia de la radiación respecto de la normal a la muestra.

esta manera, ajustando θ_A y φ_M de tal manera de ir posicionandonos en distintos puntos de la red recíproca contenidos en planos de alta simetría, se midió la banda de valencia. Fijando $h\nu=34 \text{ eV.}$, para ir posicionándonos distintos puntos de la red recíproca del cristal se ajustó θ_A despejandolo de la siguiente ecuación: $k_{\parallel X} = 0.51233 * \text{sen}(\theta_A) * \sqrt{E_{cin-F}}$ donde $E_{cin-F} = (h\nu - \phi)$ es la energía cinética de los electrones del nivel de Fermi [118] y $k_{\parallel X}$ es el vector de onda correspondiente al punto X de la red recíproca. De esta manera uno puede inferir la direccionalidad de los enlaces que originan cada una de las relaciones de dispersión identificadas. Los puntos de la red recíproca que se midieron están graficados en la fig. 7.18, los cuales están contenidos en los planos de simetría ΓM y ΓK , y los espectros de la banda de valencia en distintos puntos de la red recíproca para distintos ángulos de incidencia se muestran en la fig. 7.19. Aquí podemos observar que hay muchas estructuras electrónicas tanto superficiales como de volumen según la asignación que se hizo en la sección anterior, que varían

fuertemente su comportamiento de acuerdo a la dirección del vector polarización \vec{A} respecto de la normal a la muestra. Para poder comparar los espectros, se normalizaron hasta hacerlos coincidir en el fondo a derecha y a izquierda. El estado de superficie ES2 es imperceptible en este estudio, mientras que ES1 es un estado claro, señalado en la fig. 7.19. En líneas generales observamos que este estado no exhibe grandes cambios en intensidad en los puntos de la red recíproca M_2 , K_1 y K_2 contenidos en el plano de simetría ΓK , mientras que en Γ_2 que yace en el plano ΓM presenta una drástica disminución para $\theta = 79^\circ$. Estas variaciones en Γ_2 están de acuerdo con que este estado no tiene carácter p_z , y que tiene un carácter tal que podríamos definir como p_x y p_{zx} , puesto que cuando el ángulo de incidencia a la muestra es razante el vector polarización \vec{A} estará cerca de la normal y se observa una disminución de la intensidad proveniente de dicho estado. Si observamos en la fig. 7.6, la dirección del enlace entre la primera y segunda capa de Si coincide con la dirección ΓM , que para la estructura de la fase γ se correspondería a la dirección del enlace Ga-Si y por lo tanto el enlace Si-Ga podría ser el responsable de la formación del estado ES1. Además, observar que en los puntos M_2 , K_1 y K_2 que yacen sobre el plano ΓK no hay cambios en dicho estado, en coincidencia con que los enlaces Ga-Si no tienen una componente en dicha dirección, o mejor dicho esta componente es la misma independientemente de la dirección del vector polarización.

7.4 Discusión y conclusiones

7.4.1 Estructura electrónica de niveles internos

En este estudio se exploró el diagrama de fases que forma el Ga en la superficie de Si(111)7x7 en función del cubrimiento midiendo los espectros de fotoemisión de los niveles internos del Si y del Ga. Este estudio de la secuencia de niveles internos para distintas dosis se realizó para calibrar el cubrimiento correspondiente a las fases formadas. Además de la fase $\sqrt{3}$ sólo identificamos la fase γ , cuya estructura electrónica caracterizamos posteriormente. Esta fase exhibe un patrón de LEED igual al obtenido en un estudio de XSW realizado por Zegenhagen et al.[111]. Además, se observó a dosis mayores la presencia de Ga en estado metálico.

Nuestros resultados muestran que la fase γ se forma al evaporar Ga durante un tiempo determinado (15 segundos). Para dicha dosis el pico de fotoemisión del Ga3d muestra una sola componente, consistentemente con el hecho que sólo hay un sitio de adsorción. Además, el pico de fotoemisión del Si2p muestra un corrimiento químico de $-0.3 eV$, lo cual se condice con argumentos de transferencia de carga basados en el concepto de electronegatividad.

Según estudios teóricos el corrimiento químico asociado a la fase $\sqrt{3}$ en el pico Si 2p es $-0.23 eV$. En nuestro análisis, no puede verse con claridad este resultado debido a la mezcla de fases en el primer estadio de deposición. Esta diferencia de los corrimientos químicos en las fases γ y $\sqrt{3}$ puede entenderse si hacemos una composición de la estructura atómica de ambas fases. En la fase γ cada átomo de Si superficial atrae la carga de un átomo de Ga, mientras que en la fase $\sqrt{3}$ son tres los átomos de Si en que debe repartirse la carga de un átomo de Ga, explicándose de esta manera una mayor transferencia

de carga al Si y por ende un mayor corrimiento químico del Si $2p$ superficial asociado a la fase γ .

Con respecto a la componente de Ga $3d$, podemos hacer un análisis equivalente. En la fase γ cada un átomo de Ga hay aproximadamente un átomo de Si ligado al mismo, y en la fase $\sqrt{3}$ cada un átomo de Ga hay tres de Si ligados a dicho Ga, luego el Ga de la fase $\sqrt{3}$ cede más electrones que en la fase γ , quedando sus niveles internos más ligados.

7.4.2 Estructura electrónica de la banda de valencia

En este trabajo se determinaron las relaciones de dispersión de los estados electrónicos en la fase γ . Se identificaron dos estados de superficie, ambos alrededor del punto K. Uno a 1.51 eV . (ES1) y el otro a 3.56 eV . (ES2), respecto del nivel E_V . Lo que se busca es tratar de dilucidar de dónde provienen, qué características tienen que puedan dar luz sobre la estructura cristalina de la reconstrucción formada. A través de un estudio variando el vector polarización se mostró que el estado de superficie ES1 tiene una simetría par respecto de los planos de máxima simetría ΓM y ΓK . Por otro lado se desprende de este análisis que la direccionalidad del enlace que origina ES1 está contenida en el plano ΓM con una dirección que podríamos definir como p_{zx} y que no posee ninguna componente en el plano ΓK . Si observamos en la fig.7.1 que el enlace Ga-Si está en la dirección ΓM (que es equivalente a la dirección $[11\bar{2}]$) y no en ΓK (equivalente a la dirección $[1\bar{1}0]$), podemos conjeturar que el estado ES1 proviene de este enlace. El enlace Ga-Si genera mucha tensión en la superficie, y su estado de superficie asociado es bien visible.

Un paso posterior sería caracterizar la estructura atómica de esta fase usando por ejemplo la técnica de difracción de fotoelectrones. Específicamente usando XPD en el régimen de altas energías se podría estudiar la secuencia de apilamiento del sustrato, y usando ARPEFS se podría encontrar la estructura atómica local alrededor del Ga.

Conclusiones

Esta tesis está basada en estudiar las propiedades de superficie del silicio donde se han adsorbido átomos y moléculas. La misma comprende estudios de la estructura atómica y electrónica de dichos sistemas. En todos los casos, los estudios están basados en experimentos de fotoemisión usando radiación sincrótón. Cabe remarcar que el uso de radiación sincrotrón es indispensable en estos experimentos.

La caracterización cuantitativa de la estructura atómica se hizo aplicando la técnica de difracción de fotoelectrones, que es una técnica sensible al orden local alrededor de un átomo de referencia. Con esta técnica se estudiaron los sistemas Sb/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30⁰ [44], H₂O/Si(100)2x1 [85] y NH₃/Si(111)7x7 [103].

En el estudio de la interfaz Sb/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30⁰ [44] se identificó el modelo T4 como sitio de adsorción de los trímeros de Sb. En este estudio se muestra que no hay fallas en la secuencia de apilamiento en esta reconstrucción y también la potencialidad de la técnica para discriminar entre distintos apilamientos. Además, en este estudio se introdujo una nueva modalidad de definir el grado de acuerdo entre las curvas de difracción experimentales y teóricas, a través del factor de confiabilidad R_d , y se demostró en todos los estudios subsiguientes su mayor sensibilidad para definir con precisión los parámetros estructurales.

En el estudio de la interfaz H₂O/Si(100)2x1 [85] se determinó no sólo la ubicación del hidroxilo HO en la superficie Si(100)2x1 sino que además pudo determinarse como la adsorción de esta especie modificó la asimetría del dímero de Si. En este trabajo se aplicó una nueva modalidad de los métodos de inversión directa, que había sido propuesta en un trabajo previo [84].

La determinación estructural del sistema NH₃/Si(111)7x7 [103] no sólo constituye la primera determinación estructural de la adsorción de esta molécula en particular, sino que es la primera determinación estructural cuantitativa experimental que se realiza sobre la superficie Si(111)7x7. Sumado a la complejidad de la superficie en sí, la interacción de una molécula que puede fragmentarse en varias especies (NH₂, NH, H) con los sitios activos de la superficie Si(111)7x7, acuerdan en la complejidad de este estudio. En este trabajo determinamos que el N se encuentra adsorbido mayoritariamente en sitios encima de los restatomo, lo cual es consistente con que éste se halle en el fragmento NH₂.

En los dos últimos casos, estos estudios constituyen las primeras determinaciones cuantitativas de la estructura atómica sobre dichos sistemas. Estas determinaciones muestran la potencialidad de la técnica de difracción de fotoelectrones como herramienta de determinación estructural, en algunos casos

insustituible. Los sistemas moleculares al interactuar con los sitios activos del sustrato, en general se fragmentan produciendo una superficie con orden a corto alcance. El desorden a largo alcance se produce a causa de que los fragmentos moleculares no se adsorben con una periodicidad definida, lo cual limita el uso de técnicas estandares como LEED y S-XRD.

Por último, se realizó una determinación de la estructura electrónica por fotoemisión de una fase discommensurada que forma el Ga al adsorberse sobre la superficie Si(111)7x7 a una dosis determinada. Este estudio me permitió conocer la técnica de fotoemisión resuelta en ángulo aplicada tanto de los niveles internos como de la banda de valencia y aplicarla en un sistema muy poco estudiado. Se exploró el diagrama de fases que forma el Ga en la superficie de Si(111)7x7 en función del cubrimiento midiendo los espectros de fotoemisión de los niveles internos del Si y del Ga. Además, se identificaron dos estados de superficie en la banda de valencia, uno de los cuales, a través de consideraciones de simetría, lo asociamos al enlace Ga-Si.

En resumen, considero que esta tesis constituye un aporte genuino a la comprensión de la interacción de sistemas atómicos y moleculares sobre distintas reconstrucciones del Si, y al conocimiento de la superficie de Si en sí misma.

Abreviaturas

AES: *Auger electron spectroscopy*

ARPEFS: *Angle resolved photoemission fine structure*

DRS: *Direct recoil spectroscopy*

DW: factor de *Debye-Waller*

EELS: *Electron energy-loss spectroscopy*

HREELS: *High-resolution electron energy-loss spectroscopy*

ISS: *Ion-scattering spectrometry*

LEED: *Low energy electron diffraction*

ML: Monocapa

NE: Emisión normal

PhD: *Photoelectron diffraction*

SEXAFS: *Surface extended X-Ray absorption fine structure*

STM: *Scanning tunneling microscopy*

S-XRD: *Surface X-Ray diffraction*

UHV: *Ultra-high vacuum*

UPS: *Ultraviolet photoemission spectroscopy*

XPD: *Photoelectron diffraction in the high energy regime*

XPS: *X-ray photoemission spectroscopy*

XSW: *X-Ray standing waves*

Bibliografía

- [1] S. F. Bent, Surf. Scie. **500**: 879-903 (2002)
- [2] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth J. Chem. Phys. **30**: 917 (1959)
- [3] J. J. Lander and J. Morrison J. Chem. Phys. **87**: 729 (1962)
- [4] R. M. Tromp, R. J. Hamers and J. E. Demuth, Phys.Rev.Lett. **55**: 1303 (1985)
- [5] R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth, Phys. Rev. B. **34**: 5343 (1986)
- [6] R. Wolkow, Phys. Rev. Lett. **68**: 2636 (1992)
- [7] Describiremos brevemente las posibles hibridizaciones que pueden construirse a partir de los orbitales s^2p^2 . Los enlaces tipo p están en los ejes cartesianos a 90^0 entre sí. En la hibridización tipo sp^2 hay 3 enlaces en un plano separados 120^0 entre sí, y un enlace tipo p_z sin hibridizar normal al plano en cuestión. En la hibridización tipo sp^3 se forman 4 enlaces separados $109,5^0$ entre sí. Cabe mencionar que un enlace con carácter p (1.732) es más debil que uno tipo sp^2 (1.991) que a su vez tiene una fuerza similar a uno tipo sp^3 (2.0). Podemos hacer tal asignación relacionando las energías de enlace de los orbitales de dichos niveles.
- [8] E. L. Bullock, R. Gunnella, L. Patthey, T. Abukawa, S. Kono, C. R. Natoli, and L. S. Johansson, Phys. Rev. Lett. **74**: 2756 (1995)
- [9] W. S. Yang, F. Jona, P. M. Marcus Solid State Commun. **43**: 847 (1982)
- [10] B. W. Holland, C. B. Duke, A. Paton, Surf. Sci. **140**: L269 (1984)
- [11] N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, J. Masies, N. Greisser, V. H. Etgens, Surf. Sci. **230**: 197 (1990)
- [12] D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **43**: 43 (1979)
- [13] J. Ihm, D. H. Lee, D. J. Joannopoulos, and J. J. Xiong, Phys. Rev. Lett. **51**: 1872 (1972)
- [14] L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg, P. Martensson and G. V. Hansson, Phys. Rev. B. **42**: 1305 (1990)

-
- [15] Ph. Avouris and R. Wolkow, *Phys. Rev. B.* **39**: 5091 (1989)
- [16] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takanahashi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**: 1502 (1985) – *Surf.Sci.* **164**: 367 (1985)
- [17] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* **36**: 6209 (1987)
- [18] G. Ballabio, S. Scandolo, and E. Tosatti, *Phys. Rev. B* **61**: 13345 (2000)
- [19] S. Y. Tong, H. Huang, C. M. Wei, W. E. Packard, F. K. Men, G. Glander, and M. B. Webb, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**: 615 (1988)
- [20] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**: 120 (1983)
- [21] M. Y. Chou, M. L. Cohen, and S. Louie, *Phys. Rev. B* **32**: 7979 (1985)
- [22] F. Bechstedt, A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller, and R. Käckell, *Phys. Rev. Lett.* **87**: 16103 (2001)
- [23] P. Martenson, W. X. Ni, G. V. Hansson, J. M. Nicholls, and B. Reihl, *Phys Rev. B* **36**: 5974 (1987) - G. V. Hansson and R. I. G. Urbergh *Surf. Scie. Rep.* **9**: 5/6, 197 (1988)
- [24] R. I. G. Uhrberg, T. Kaurila and Y. -C. Chao., *Phys. Rev. B.* **58**: 1730 (1998)
- [25] J. Ortega, F. Flores, y A. L. Yeyati *Phys. Rev. B.* **58**: 4584 (1998)
- [26] R. Losio, K. N. Altmann and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B.* **61**: 10845 (2000)
- [27] *Physics at surfaces*, A. Zangwill, Cambridge University Press
- [28] W. F. Egelhoff, *Surf. Scie. Rep.* **6**: 253 (1986)
- [29] E. Landemark, C. J. Karlsson, Y. C. Chao, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. Lett.* **69**: 1588 (1992)
- [30] E. Pehlke and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **71**: 2338 (1993)
- [31] K. Siegbahn, U. Geliur, H. Siegbahn and E. Olsen, *Phys. Lett. A* **32**: 221 (1970)
- [32] C. S. Fadley and A. L. Bergstrom, *Phys. Lett. A* **35**: 375 (1971)
- [33] L. McDonnell, D. P. Woodruff and B. W. Holland, *Surf. Scie.* **51**: 249 (1975)
- [34] P. A. Lee, *Phys. Rev. B.* **13**: 12, 5261 (1976)
- [35] S. Kono, C. S. Fadley, N. F. T. Hall, and Z. Hussain, *Phys. Rev. Lett.* **41**: 117 (1978)
- [36] D. P. Woodruff, D. Norman, B. W. Holland, N. V. Smith, H. H. Farrell, and M. M. Traum, *Phys. Rev. Lett.* **41**: 1130 (1978)

- [37] S. D. Kevan, D. H. Rosenblatt, D. Denley, B. C. Lu, and D. A. Shirley, Phys. Rev. Lett. **41**: 1565 (1978)
- [38] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë *Quantum Mechanics* Willey, New York, 1977
- [39] V. Fritzsche, Surf. Sci. **213**: (1989), 648-656; Phys. Rev. B **48**: 9054-9057 (1993)
- [40] L. F. Matheiss, Phys. Rev. B **133**: 1399 (1964)
- [41] E. Clementi and C. Roetti, Atomic Data and Nuclear Data Tables **14**: 177 (1974)
- [42] M. A. Vicente Álvarez *Difracción de electrones con excitación de fonones* Tesis doctoral - Instituto Balseiro
- [43] Material Science Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, CA 94720
- [44] S. Bengió, M. Martin, J. Avila, M. C. Asensio and H. Ascolani, Phys. Rev. B **65**: 205326 (2002)
- [45] Booth et al. Surf. Sci. **387**: 152 (1997)
- [46] J. B. Pendry, J.Phys. C: Solid St. Phys. **13**: 937-44 (1980)
- [47] H. Niehus, W. Heiland, and E. Taglauer, Surf. Sci. Rep. **17**:213 (1993)
- [48] J. W. Rabalais, CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **14**: 319 (1988)
- [49] B. S. Swartzentruber, Y. W. Mo, M. B. Webb , and M. G. Lagally, J. Vac. Sci. Technol. A **7**: (4), 2901 (1989)
- [50] M. Horn-von Hoegen, M. Pook, A. Al Falou, B. H. Muller, and M. Henzler, Surf. Sci. **284**: 53 (1993)
- [51] M. Copel, M. C. Reuter, M. Horn-von Hoegen, and R. Tromp, Phys. Rev. B **42**: 11682 (1990)
- [52] K. -H. Park, J. S. Ha, W. S. Yun, and E. -H. Lee, Surf. Sci. **405**: 46 (1998)
- [53] S. A. de Vries, W. J. Huisman, P. Goettkindt, M. J. Zwanenburg, S. L. Bennett, and E. Vlieg, Physical Review Letters **81**: 381 (1998)
- [54] C. M. Teodorescu, M. G. Martin, N. Franco, H. Ascolani, J. Chrost, J. Avila, and M. C. Asensio, J. Electr. Spect. Rel. Phenom., **101**: 493 (1999)
- [55] H. Nagayoshi, Surf. Scie. **282**: 163-172 (1993)
- [56] T. Abukawa, C.Y. Park, and S. Kono, Surf. Sci. **201**: L513-L518 (1988)
- [57] H. B. Elswijk, D. Dijkkamp, and E. J. Van Loenen, Phys. Rev. B **44**: 3802 (1991)

- [58] M. Richter, J. C. Woicik, J. Nogami, P. Pianetta, K. E. Miyano, A. A. Baski, T. Kendelewicz, C. E. Bouldin, W. E. Spicer, C. F. Quate, and I. Lindau, *Physical Review Letters* **65**: 3417 (1990); J. Woicik, T. Kendelewicz, K. E. Miyano, P. L. Cowan, C. E. Bouldin, B. A. Karlin, P. Pianetta, W. Spicer, *Phys. Rev. B* **44**: 3475 (1991)
- [59] S. Nakatani, A. Saito, Y. Kuwahara, T. Takahashi, M. Aono, and S. Kikuta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**: L426 (1992)
- [60] C. Kim, D. Walko, I. Robison, *Surf. Sci.* **388**: 242-247 (1997)
- [61] H. Gottschalk, G. Patzer and H. Alexander, *Phys. Stat. Sol. (a)* **45**: 207 (1978)
- [62] P. Martensson, G. Meyer, N. Amer, E. Kaxiras, and K. Pandey, *Phys. Rev. B* **42**: 7230 (1990)
- [63] S. M. Goldberg, C. S. Fadley, and S. Kono, *J. Electron. Spectrosc.* **21**: 285 (1981); S. M. Golberg, C. S. Fadley and S. Kono Department of Chemistry, University of Hawaii, Honolulu, Hawaii 96332 (U.S.A.)
- [64] A. Cricenti, C. Quaresima, C. Ottaviani, L. Ferrari, P. Perfetti, C. Crotti, G. Le Lay, and G. Margaritondo, *Phys. Rev. B* **62**: 9931 (2000)
- [65] T. Kinoshita, Y. Enta, H. Ohta, Y. Yaegashi, S. Suzuki, and S. Kono, *Surf. Scie.* **204**: 405 (1988)
- [66] P. Thiel and T. E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* **7**: 211 (1987)
- [67] H. Ibach, H. Wagner, and D. Bruchmann, *Solid State Commun.* **42**: 457 (1982)
- [68] Y. J. Chaval and S. B. Christman, *Phys. Rev. B* **29**: 6974 (1984)
- [69] C. U. S. Larsson *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**: 3321 (1987); C. U. S. Larsson *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**: 842 (1987)
- [70] C. Poncey *et al.*, *Surf. Sci.* **338**: 143 (1995)
- [71] L. Andersohn and U. Köhler, *Surf. Sci.* **284**: 77 (1993)
- [72] M. Chander *et al.*, *Phys. Rev. B* **48**: 2493 (1993)
- [73] J. Bu and J. W. Rabalais, *Surf. Sci.* **301**: 285 (1994)
- [74] N. Russo *et al.*, *Surf. Science* **180**: 599 (1987)
- [75] S. Katircioglu, *Surf. Science* **187**: 569 (1987)
- [76] C. K. Ong, *Solid State Commmun.* **72**: 1141 (1989)
- [77] N. Franco *et al.*, *Surf. Sci.* **123/124**: 219 (1998)

- [78] Y. Okamoto, Phys. Rev. B **60**: 10632 (1999)
- [79] R. Konecný and D. J. Doren, J. Chem. Phys. **106**: 2426 (1997)
- [80] E. Dietz, W. Braun, A. M. Bradshaw and R. L. Johnson, Nucl. Instrum. Meths. A **239**: 359 (1985)
- [81] V. Fritzsche and D. P. Woodruff, Phys. Rev. B **46**: 16128 (1992)
- [82] K. -M. Schindler, Ph. Hofmann, V. Fritzsche, S. Bao, S. Kulkarni, A.M.Bradshaw and D. P. Woodruff, Phys. Rev. Lett. **71**: 2054 (1993)
- [83] Ph. Hofmann and K. -M. Schindler, Phys. Rev. B **47**,: 13941 (1993); Ph. Hofmann *et al.*, Nature **368**: 131 (1994)
- [84] H. Ascolani, J. Avila, N. Franco, and M. C. Asensio, Phys. Rev. Lett. **8**: 2604 (1997)
- [85] S. Bengiό, N. Franco, J. Chorst, J. Avila, M. C. Asensio, H. Ascolani, C. Müller, E. Duszik, A. J. Pachett, I. T. McGovern, T. Giebel, R. Lindsay, A. M. Bradshaw and D. P. Woodruff Phys. Rev. B **66**: 195322 (2002)
- [86] D. P. Woodruff and A. M. Bradshaw, Rep. Prog. Phys. **57**: 029 (1994), and references therein.
- [87] M. C. Payne, N. Roberts, R. J. Needs, M. Needels and J. D. Joannopoulos Surf. Sci. **211/212**: 1 (1989)
- [88] A. Vittadini, A. Selloni and M. Casarin, Phys. Rev. B **52**: 5885 (1995)
- [89] J. Northrup, Phys. Rev. B **47**: 10032 (1993)
- [90] L. Pauling, Nature of the chemical bond, Oxford University Press. (1948)
- [91] En este cálculo se utilizó teoría de funcional densidad (DFT) y se utilizaron las bases triple zeta con polarización. El potencial del funcional de intercambio y correlación para los SCF utilizado para la aproximación de densidad local (LDA) fue el VWN (Vosko-Wilk-Nusair) y para la aproximación de gradientes generalizada (GGA) el funcional de Becke88 Perdew86.
- [92] S. Tanaka, M. Onchi and M. Nishijma, Surf. Science **191**: L756 (1987)
- [93] M. L. Colaianni, P. J. Chen, and J. T. Yates J. Chem. Phys. **96**: 7826(1992); P. J. Chen, M. L. Colaianni, and J. T. Yates, Surf. Science Letters **274**: L605(1992)
- [94] L. Kubler, E. K. Hlil, D. Bolmont, and G. Gewinner, Surf. Science **183**: 503 (1987)
- [95] F. Bozso and Ph Avouris, Phys. Rev. B **38**: 3937 (1988)
- [96] J. L. Bischoff, F. Lutz, D. Bolmont, and L. Kubler, Surf. Sci. **251/252**: 170 (1991)

- [97] G. Dufour, F. Rochet, H. Roulet, F. Sirotti, Surf. Science **304**: 33(1994)
- [98] M. Björkqvist, M. Göthelid, T. M. Grehk, and U. O. Karlsson, Phys. Rev. B **57**: 2327 (1998)
- [99] S. M. Cherif, J. -P. Lacharme, and C. A. Sébenne, Surf. Sci. **243**: 113 (1991)
- [100] Ph. Avouris and R. Wolkov, Phys. Rev. B **39**: 5091 (1989)
- [101] H. Ezzehar, Ph. Sonnet, C. Minot, L. Stauffer, Surf. Science **454-456**: 358 (2000)
- [102] X. Lu, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang and M. C. Lin, Chem. Phys. Lett. **355**: 365-370 (2002)
- [103] S. Bengió, H. Ascolani, N. Franco, J. Avila, M. C. Asensio, A. M. Bradshaw and D. P. Woodruff. Enviado a Phys. Rev. B. (BK8960)
- [104] N. Franco, J. Ávila, M. E. Dávila, M. C. Asensio, D. P. Woodruff, O. Schaff, V. Fernández, K. M. Schindler, A. M. Bradshaw, J.Phys.: Condensed Matter **9**: 8419-8432 (1997)
- [105] J. Schmidt, H. Ibach and J. E. Müller, Phys. Rev. B **51**: 5233 (1995)
- [106] T. Hanada, H. Daimon, S. Nagano, S. Ino, S. Suga, and Y. Murata, Phys. Rev. B **55**: 16420 (1997)
- [107] C. Cheng and K. Kung, Z. Phys. B **104**: 643-649 (1997)
- [108] J. Zegenhagen, P. F. Lyman, M. Böhringer and M. J. Bedzyk, Phys. Stat. Sol. B **204**: 587 (1997)
- [109] D. M. Chen, J. A. Golovchenko, P. Bedrossian and K. Mortensen, Phys. Rev. Lett. **61**: 2867 (1988)
- [110] J. Zegenhagen, E. Artacho, P. E. Freeland and J. R. Patel, Phil. Mag. B **70**: 731-745 (1994)
- [111] J. Zegenhagen, M. S. Hybertsen, P. E. Freeland and J.R. Patel, Phys. Rev. B **38**: 7885 (1998)
- [112] E. Artacho, P. Molinas-Mata, M. Böhringer, J. Zegenhagen, G. E. Franklin and J. R. Patel, Phys. Rev. B **51**: 9952 (1995) - M. Böhringer, P. Molinas-Mata, E. Artacho and J. Zegenhagen, Phys. Rev. B **51**: 9965 (1995) - E. Artacho, J. Zegenhagen, Phys. Rev. B **52**: 16373 (1995)
- [113] C. Cheng and K. Kung, Applied Surf. Scie. **92**: 496-500 (1996)
- [114] G. Le Lay, M. Gothelid, T. M. Grehk, M. Björfquist, U. O. Karlsson, and V. Yu. Aristov, Phys. Rev. B **50**: 19, 14277 (1994)
- [115] C. J. Karlsson, E. Landemark, L.S.O. Johansson, U. O. Karlsson, and R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. B **41**: 3, 1521 (1990)

- [116] Las bandas proyectadas de volumen en una dirección en particular paralela a la superficie pueden pensarse como una sucesión de relaciones de dispersión ($E-E_V$ vs. $k_{//}$) para distintas energías incidentes. Luego uno proyecta dichos cuadros en un solo plano, y así surgen las bandas proyectadas. De esta manera, podemos distinguir distintos tipos de estados. Si un estado no dispersa en k_{\perp} , este puede ser de volumen o de superficie, y al proyectarlo se definirá un mismo punto en $(E-E_V)$ para cualquier k_{\perp} . Mientras que si un estado dispersa en k_{\perp} seguro es de volumen y al proyectarlo define un conjunto de puntos de distinta energía que conforma lo que llamamos ancho de banda.
- [117] C. J. Karlsson, E. Landemark, L. S. O. Johansson, U. O. Karlsson, and R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. B **41**: 1521 (1990)
- [118] En este caso se determinó E_{cin-F} a partir de considerar $h\nu=34\text{eV}$ y $\phi=4.4\text{eV}$
- [119] En este esquema, se usó el término E_F en los semiconductores para designar el potencial químico. En E_F no hay carga, pero esta proviene de los donores.