

# Estudio de las interfases álcali - semiconductor y álcali - metal usando espectroscopía Auger y análisis de componentes principales

M. C. G. PASSEGGI (h),<sup>1\*</sup> I. VAQUILA,<sup>1,2</sup> R. VIDAL<sup>1</sup> y J. FERRON<sup>1</sup>

(1) GRUPO DE FÍSICA DE SUPERFICIES, INTEC (CONICET - UNIV. NAC. DEL LITORAL)  
GÜEMES 3450 - (3000) SANTA FE - ARGENTINA

E-mail: [mpggih@intec.unl.edu.ar](mailto:mpggih@intec.unl.edu.ar)

(2) DEPARTAMENTO DE FÍSICA, FAC. ING. QUÍMICA (UNIV. NAC. DEL LITORAL)  
SANTIAGO 2829 - (3000) SANTA FE - ARGENTINA

Mediante el uso de Espectroscopía de Electrones Auger (EEA) y Análisis de Componentes Principales (ACP), estudiamos el crecimiento de las interfases K/GaAs, K/Si y K/Cu a temperatura ambiente. El ACP de la línea Auger del K, en el caso de K/GaAs, revela la existencia de tres componentes puras. El desdoblamiento, sin cambio de forma, de la línea correspondiente a las dos primeras componentes sugiere la formación de complejos alcalinos de diferente tamaño en la superficie. El cambio de forma de la línea correspondiente a la tercer componente, sugiere la existencia de una reacción química en la interfase K/GaAs. Las interfases K/Si y K/Cu, por el contrario, presentan solo las dos componentes correspondiente al desdoblamiento, sugiriendo interfases no reactivas.

## Introducción

Las interfases álcali-semiconductor y álcali-metal han sido extensamente estudiadas en los últimos años. En el caso de las interfases álcali-semiconductor las principales razones son su aplicación en sistemas integrados y en el estudio de la formación de la barrera Schottky, mientras que en el caso de las interfases álcali-metal, su importancia radica en su aplicación en emisores electrónicos y sus propiedades como promotores en catálisis heterogéneas.

A pesar de la gran cantidad de trabajos<sup>1-3</sup> experimentales y teóricos realizados, todavía subsisten controversias relativas a la caracterización de las interfases. Las controversias acerca de las propiedades fundamentales de la interfase K/Si involucran problemas tales como la longitud de la ligadura K-Si,<sup>4-7</sup> el carácter metálico o semiconductor de la interfase, la naturaleza del proceso de metalización<sup>8-10</sup> y los sitios de adsorción de los átomos del metal alcalino.<sup>4-6,11,12</sup> Para K/GaAs las controversias están relacionadas con el carácter metálico<sup>13</sup> o semiconductor<sup>14,15</sup> y la naturaleza reactiva<sup>13,16</sup> o no reactiva<sup>17</sup> de la interfase. Mientras que para K/Cu aún se discute acerca del mecanismo de reconstrucción del Cu

inducido por el K o el número y naturaleza de los diferentes sitios de ligadura.<sup>18,19</sup>

Con la finalidad de obtener un mayor entendimiento acerca de la reactividad de las interfases álcali-semiconductor y álcali-metal, hemos estudiado los sistemas K/GaAs, K/Si y K/Cu a temperatura ambiente. Utilizando EEA combinado con ACP<sup>20</sup> hemos efectuado un análisis detallado de la evolución de la línea Auger  $K_{LMM}$  durante los procesos de crecimiento de estas interfases.

## Esquema experimental

Las mediciones se realizaron en un equipo de análisis de superficies (PHI 590A) con una presión base en el rango de  $10^{-10}$  Torr. Los espectros Auger de  $K_{LMM}$ , para las interfases K/GaAs, K/Si y K/Cu, se adquirieron usando un analizador cilíndrico (0.6% de resolución) en modo derivado (2 V de modulación pico a pico), excitando con un haz de electrones primarios de 2 keV y 0.2 mA/cm<sup>2</sup>.

Hemos trabajado sobre los cristales: GaAs (110) dopado tipo n con Te ( $3 \times 10^{17}$  atom./cm<sup>3</sup>), Si(100) dopado tipo n con P ( $4.5 \times 10^{15}$  atom./cm<sup>3</sup>) y Cu(100). Los monocristales semiconductores fueron preparados por el método IBA, que consiste en ciclos de bombardeo

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia

iónico y recocido, utilizándose iones de  $\text{Ar}^+$  de 1.5 keV y temperaturas de recocido de 800 y 1100 K, para GaAs y Si respectivamente. Mientras que para el monocristal metálico de Cu se utilizaron iones de  $\text{Ar}^+$  de 0.6 keV y temperatura de recocido de 850 K. Al finalizar la limpieza, las muestras no presentan vestigios de impurezas (C, O o K) detectables por EEA. Los films de K fueron depositados a temperatura ambiente, usando un evaporador comercial (SAES-Getter, Italia), el cual fue cuidadosamente desgasado, antes de su utilización. Durante la deposición de K la presión siempre estuvo en el rango de  $10^{-10}$  Torr.

### Tratamiento de datos

El método de ACP y de transformación hacia un blanco (TB)<sup>20</sup> ha sido extensamente utilizado y discutido en nuestros trabajos previos.<sup>21-24</sup> El método consiste en la descomposición de la matriz de datos D, formada por los espectros adquiridos durante el experimento, en dos matrices formadas por los espectros Auger correspondientes a las componentes puras y por sus pesos relativos en cada espectro experimental. Para determinar el número de componentes puras, se aplica el ACP en su forma secuencial.<sup>21</sup> Para ello se fija un número N de componentes puras y se sigue la evolución del error en reproducir la matriz de datos a medida que se le van agregando espectros. Cada vez que el error en reproducir la matriz de datos, con las N componentes fijas, supera al error experimental, surge la necesidad de agregar una nueva componente al sistema. De aquí en adelante el sistema se caracteriza por N+1 componentes puras. Empleando la TB se puede obtener la forma de estas componentes puras y sus pesos relativos en cada espectro experimental. Para ello es indispensable conocer la concentración de N componentes al menos en N-1 puntos del perfil, siendo N el número de componentes puras.

### Resultados

La fig. 1a muestra las amplitudes pico a pico de los espectros Auger correspondientes al Ga (48-52 eV), As (30 eV) y K (249 eV) en función del tiempo de recubrimiento de K, para la interfase K/GaAs. En las figs. 1b y 1c mostramos las amplitudes de las líneas Auger de Si (92 eV), K (249 eV) y Cu (58-60 eV), K (249 eV), para

las interfases de K/Si y K/Cu respectivamente. Mientras que en la interfase K/GaAs se distinguen tres velocidades diferentes de adsorción de K, teniendo el Ga y As el mismo comportamiento, solo se observan dos etapas para las interfases K/Si y K/Cu. El comportamiento lineal de las intensidades EEA, coincidiendo los puntos de quiebre para las señales de adsorbato y sustrato, muestran un crecimiento capa a capa del film en los tres sistemas. Esto es un resultado bien establecido para diferentes sistemas álcali-semiconductor,<sup>8,9,17,25-27</sup> mientras que existen evidencias que la interfase K/Cu tiene también este comportamiento.<sup>28</sup> Aún cuando se ha propuesto que el primer quiebre observado en la adsorción de álcali sobre GaAs ( $\downarrow_1$ , fig. 1a) está relacionado con el llenado de la primera capa,<sup>26,29-30</sup> se ha mostrado claramente para diferentes sistemas álcali-semiconductor,<sup>8,25,31</sup> que este quiebre corresponde a un cambio en el coeficiente de pegado del K. Esto es sustentado, observando la desaparición de este quiebre en la evolución de la señal de Ga (o As) en función de la señal de K (gráfica insertada en la fig. 1a).

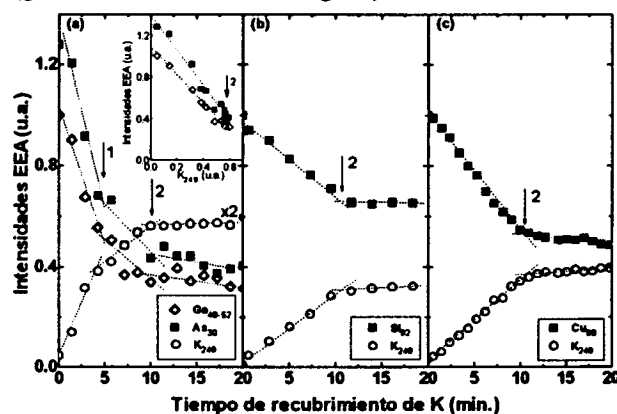


Fig. 1: Intensidades EEA en función del tiempo de recubrimiento de K. a) K/GaAs, b) K/Si y c) K/Cu.

De esto podemos concluir, de acuerdo con otros trabajos,<sup>2,8,9,25,27,31</sup> que la adsorción de K sobre GaAs, Si y Cu a temperatura ambiente satura a un recubrimiento de 1 monocapa (MC) ( $\downarrow_2$ , fig. 1a, 1b y 1c). Sin embargo, mientras que para los sustratos de Si y Cu la adsorción de K ocurre, hasta la saturación, a probabilidad de pegado constante, para GaAs el coeficiente de pegado cambia para alrededor de 0.6 MC. En lo que sigue definimos 1 MC como el recubrimiento correspondiente a la saturación de la señal Auger de K.

En la fig.2 mostramos el corrimiento en energía del pico Auger  $K_{LMM}$  en función del recubrimiento de K para los tres sistemas. Para la interfase K/GaAs se observan dos etapas diferentes: i) para recubrimientos menores a 0.7 MC los espectros muestran un corrimiento hacia mayores energías cinéticas, ii) a recubrimientos superiores a 0.7 MC, el corrimiento cambia de sentido, dando un valor final de 0.6 eV. Para las interfases K/Si y K/Cu la posición del pico Auger  $K_{LMM}$  también muestra dos etapas, pero sus comportamientos son diferentes. Para recubrimientos inferiores a 0.7 MC, al igual que en K/GaAs, se observa un corrimiento hacia mayores energías, pero para recubrimientos superiores se alcanza una situación de saturación.

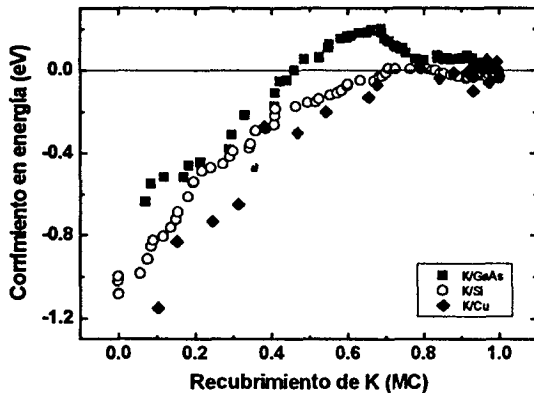


Fig.2.: Corrimiento del pico Auger  $K_{LMM}$  en función del recubrimiento de K.

Las figs.3a, 3b y 3c muestran la evolución del error para reproducir la matriz de datos  $D$ , utilizando en forma secuencial el ACP,<sup>21</sup> en función del recubrimiento de K para las tres interfases. En ellas se observa en forma clara que se puede reproducir la matriz de datos con un error menor o igual al experimental, a lo largo de toda la evolución, con tres componentes en el caso de K/GaAs y dos para las interfases de K/Si y K/Cu. En todos los casos, la aplicación secuencial del ACP se comenzó a partir del recubrimiento de saturación, esta es la razón por la cual al final de cada experimento solo se detecta una componente. Los resultados de estas figuras muestran diferencias cualitativas entre la interfase K/GaAs y las interfases de K/Si y K/Cu.

Las figs.4a, 4b y 4c muestran las componentes puras obtenidas utilizando la TB para cada una de las interfases. Existen diferencias y similitudes entre la evolución de la interfase K/GaAs y

las correspondientes a K/Si y K/Cu. Una es la cantidad de componentes obtenidas, tres para GaAs y dos para Si y Cu. Por otro lado encontramos que las componentes correspondientes al Si y Cu se correlacionan con dos de las componentes de la interfase K/GaAs.

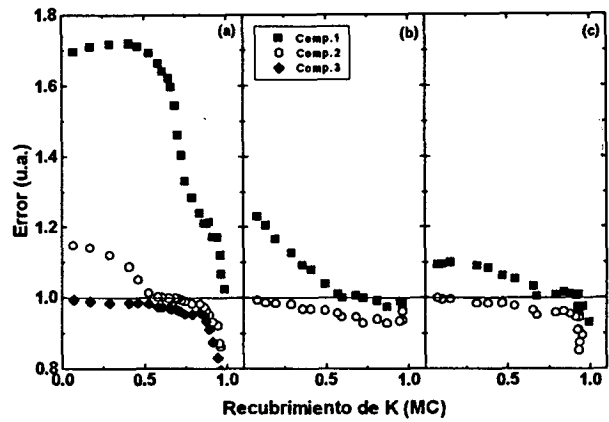


Fig.3.: Evolución del error para reproducir la matriz de datos  $D$  en función del recubrimiento de K. a) K/GaAs, b) K/Si y c) K/Cu.

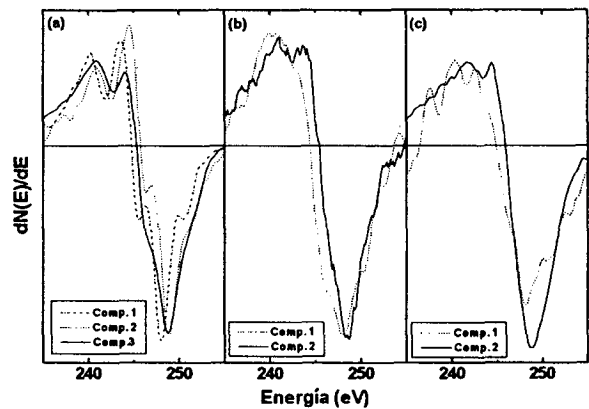


Fig.4.: Componentes puras obtenidas utilizando la TB. a) K/GaAs, b) K/Si y c) K/Cu.

En los casos de Si y Cu la forma de ambas componentes de K es la misma, detectándose sólo un corrimiento en energía entre ambas. En el caso de GaAs, dos componentes exhiben igual forma y un corrimiento en energía entre ellas (componentes 1 y 2), mientras la tercera presenta además cambios de forma respecto a las dos anteriores.

Finalmente las figs.5a, 5b y 5c muestran los pesos de las componentes puras en cada espectro experimental a lo largo del proceso de crecimiento de todas las interfases. Aquí también aparecen diferencias cualitativas entre la interfase K/GaAs y las de K/Si y K/Cu. En el caso de las interfases K/Si y K/Cu el comportamiento de las

componentes puras es similar: comienzan con una única componente, luego con el incremento del recubrimiento se observa una mezcla de ambas componentes, hasta llegar a la saturación que ocurre a un recubrimiento aproximado de 0.7 MC. Este recubrimiento crítico es el mismo para el cual satura el corrimiento en energía del pico Auger de K (fig.2). A recubrimientos superiores solo se cuenta con una única componente.

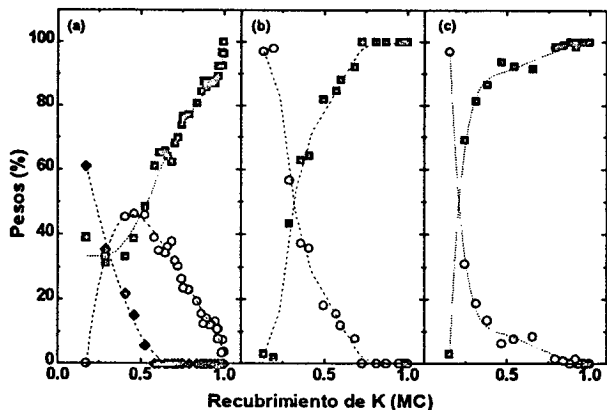


Fig.5.: Pesos de las componentes puras en función del recubrimiento de K. a) K/GaAs (comp. 1  $\blacklozenge$ , comp. 2  $\circ$ , comp. 3  $\blacksquare$ ), b) K/Si (comp. 1  $\circ$ , comp. 2  $\blacksquare$ ) y c) K/Cu (comp. 1  $\circ$ , comp. 2  $\blacksquare$ ).

En el caso del GaAs, el proceso comienza con dos componentes (componentes 1 y 3), pero casi desde el mismo comienzo aparece una tercer componente (componente 2). De las dos primeras, una cae rápidamente y desaparece cerca de 0.6 MC (componente 1). La otra (componente 3) incrementa su porcentaje, siendo la única que queda en la saturación. La tercer componente (componente 2) aparece alrededor de 0.2 MC, se incrementa hasta un máximo, decayendo posteriormente hasta desaparecer en la saturación.

### Discusión

Los niveles de energía del adsorbato se corren de sus posiciones originales cuando se evapora un metal alcalino sobre una superficie semiconductor o metálica. Lo mismo sucede con los niveles energéticos del sustrato en un sistema álcali-semiconductor. Mientras que el corrimiento de los niveles del sustrato se debe a efectos de banda inducidos por el adsorbato,<sup>32,33</sup> el corrimiento de los estados del adsorbato, en ausencia de reacción química, se produce por la transferencia de carga del adsorbato al sustrato. En este trabajo hemos encontrado, un corrimiento ener-

gético puro, en el caso de las interfases K/Si y K/Cu y un corrimiento puro sumado a una reacción química (cambio en la forma de línea) en K/GaAs.

El desdoblamiento del nivel de energía del adsorbato ya ha sido observado en estudios de adsorción de Cs y K sobre GaAs por fotoemisión.<sup>7,34</sup> Este efecto fue atribuido en un principio a la diferente transferencia de carga ejercida por átomos de álcali asociados con sitios no equivalentes de adsorción posible en GaAs, es decir en átomos de Ga o As. Sin embargo, este modelo contradice estudios que demuestran la adsorción preferencial del álcali en los orbitales libres de los átomos de Ga.<sup>11,35,36</sup> Por otro parte, hemos encontrado un desdoblamiento similar para K/Si y K/Cu. A pesar que se podría pensar en variaciones de la transferencia de carga, asociadas con diferentes sitios de adsorción en superficies de Si o Cu, se ha mostrado también la existencia de sitios preferenciales de adsorción para estas mismas superficies.<sup>2,18,27</sup>

Una explicación alternativa del desdoblamiento es la presencia de complejos alcalinos de diferentes tamaños en la superficie, que contribuirían de distinto modo a la transferencia de carga adsorbato-sustrato. Esta última imagen es compatible con el comportamiento de las componentes corridas, sin cambios de forma en GaAs. De hecho, la línea Auger correspondiente a átomos aislados (componente 1 o de menor energía cinética) disminuye rápidamente a medida que aumenta el recubrimiento, desapareciendo al final del proceso, donde no existen átomos aislados.

Siguiendo este modelo quedaría solo por entender la existencia y comportamiento de la tercer componente en la interfase K/GaAs. Esta presenta cambios de forma respecto a las restantes componentes y está presente desde el comienzo mismo del proceso de evaporación (fig.5a). Basados en el cambio de forma de esta línea Auger y a la diferencia con Si y Cu, esta componente puede relacionarse con una especie químicamente diferente. Esto muestra que la interfase K/GaAs es reactiva, siendo además el grado de reactividad dependiente del recubrimiento de K. De acuerdo con sugerencias previas de Betti et al.<sup>13</sup>

## Conclusiones

El ACP de la interfase K/GaAs revela la existencia de tres componentes independientes puras de K. Las dos primeras tienen igual forma y están separadas por una energía de 0.8 eV. Este resultado sustenta las ideas de Prietch et al.,<sup>33</sup> respecto a las diferentes transferencias de carga adsorbato-sustrato asociada con átomos aislados o complejos alcalinos de diferentes tamaños formados sobre la superficie. Sumado al corrimiento en energía, el tercer componente, que aparece desde el comienzo del proceso, tiene cambios de forma que indican que el K reacciona con la superficie de GaAs. Por otro lado, el ACP de las interfases K/Si y K/Cu, revelan solo las componentes desdobladas, dando sustento al modelo de transferencia de carga que depende del tamaño del complejo alcalino. En resumen, mientras las interfases K/Si y K/Cu no son reactivas, la interfase K/GaAs sí lo es, dependiendo su reactividad del recubrimiento.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por: PID 3748 de CONICET, CAI+D E12 y E02 de la UNL y Proyecto A-12924/1-5 de la Fundación Antorchas. Agradecemos también las fructíferas discusiones con los Drs. Oscar Grizzi, Esteban Sánchez y Lic. Esteban Gayone de la División de Colisiones del Centro Atómico Bariloche.

## Referencias

- 1- F. Bechstedt y M. Scheffler, *Surf. Sci. Rep.* **18**, 145 (1993) (y referencias en la misma).
- 2- I. P. Batra, *Phys. Rev. B* **43**, (15) 12322 (1991) (y referencias en la misma).
- 3- H. P. Bonzel, *Surf. Sci. Rep.* **8**, 43 (1987) (y referencias en la misma).
- 4- S. Ciraci y I. P. Batra, *Phys. Rev. B* **37**, 2995 (1988).
- 5- Y. Ling, A. J. Freeman y B. Delley, *Phys. Rev. B* **39**, 10144 (1989).
- 6- R. Ramírez, *Phys. Rev. B* **40**, 3962 (1989).
- 7- T. Kendelewicz, P. Soukiassian, R. S. List, J. C. Woicik, P. P. Pianetta, I. Lindau y W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **37**, 7115 (1988).
- 8- H. Tochiwara, *Surf. Sci.* **126**, 523 (1983).
- 9- Y. Enta, T. Kinoshita, S. Suzuki y S. Kono, *Phys. Rev. B* **36**, 9801 (1987); **39**, 1125 (1989).
- 10- G. R. Castro, P. Pervan, E. G. Michel, R. Miranda y K. Wandelt, *Vacuum* **41**, 564 (1990).

- 11- J. D. Levine, *Surf. Sci.* **34**, 90 (1970).
- 12- I. P. Batra, *Phys. Rev. B* **39**, 3929 (1989).
- 13- M. G. Betti, U. del Pennino, C. Mariani, S. Valeri y J. Schaefer, *Surf. Sci.* **211/212**, 659 (1989).
- 14- K. Magnusson y B. Reihl, *Surf. Sci.* **56-58**, 123 (1992).
- 15- B. Reihl, R. Dudde, L. Johansson, K. Magnusson, S. Sorensen y S. Wiklund, *Appl. Surf. Sci.* **56-58**, 123 (1992).
- 16- T. Kendelewicz, P. Soukiassian, M. H. Bakshi, Z. Hurych, I. Lindau y W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **38**, 7568 (1988).
- 17- J. E. Ortega, J. Ferrón, R. Miranda, C. Laubschat, M. Domke, M. Prietsch y G. Kaindl, *Phys. Rev. B* **39**, (17) 12751 (1989).
- 18- R. Schuster, J. V. Barth, G. Ertl y R. J. Behm, *Surf. Sci.* **247**, L229 (1991).
- 19- T. Aruga, H. Tochiwara y Y. Murata, *Surf. Sci.* **158**, 490 (1985), *Surf. Sci.* **75**, L725 (1986).
- 20- E. Malinowski y D. Howery, *Factor Analysis in Chemistry*, Ed. Wiley, New York (1980).
- 21- R. Vidal y J. Ferrón, *Appl. Surf. Sci.* **31**, 263 (1988).
- 22- L. Steren, R. Vidal y J. Ferrón, *Appl. Surf. Sci.* **29**, 418 (1987).
- 23- I. Vaquila, M. C. G. Passeggi, Jr. y J. Ferrón, *Surf. Sci. Lett.* **292**, L795 (1993).
- 24- M. C. G. Passeggi, Jr., I. Vaquila y J. Ferrón, *Surf. Interf. Anal.* **20**, 761 (1993).
- 25- G. Vergara, L. J. Gómez, J. Capmany y M. T. Montojo, *Surf. Sci.* **278**, 131 (1992).
- 26- J. Derrien y F. Arnaud D'Avitaya, *Surf. Sci.* **65**, 668 (1977).
- 27- E. G. Michel, P. Pervan, G. R. Castro, R. Miranda y K. Wandelt, *Phys. Rev. B* **45**, (20) 11811 (1992).
- 28- T. Aruga, H. Tochiwara y Y. Murata, *Phys. Rev. B* **34**, (12) 8237 (1986).
- 29- B. Golstein, *Surf. Sci.* **47**, 143 (1975).
- 30- A. J. Von Bommel, J. E. Crombeen y T. G. J. van Oirschot, *Surf. Sci.* **72**, 95 (1978).
- 31- D. Rodway, *Surf. Sci.* **147**, 103 (1984).
- 32- R. Cao, K. Miyano, T. Kendelewicz, I. Lindau y W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **39**, 12655 (1989), *J. Vac. Sci. Tech. B* **7**, 919 (1989).
- 33- M. Prietsch, M. Domke, C. Laubschat, T. Mendel, C. Xue y G. Kaindl, *Z. Phys. B* **74**, 21 (1989).
- 34- T. Wong, N. DiNardo, D. Haskett y E. Plummer, *Phys. Rev. B* **41**, 12342 (1990).
- 35- P. N. First, R. A. Dragoset, J. A. Stroschio, R. J. Celotta y R. M. Feenstra, *J. Vac. Sci. Tech. A* **7**, 2868 (1989).
- 36- C. J. Whitman, J. A. Stroschio, R. A. Dragoset y R. J. Celotta, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1338 (1991).