

Primeras etapas de oxidación de películas delgadas de Yb: un estudio con espectroscopía Auger

S.C. CONCARI*, I. VAQUILA*#, R. R. KOROPECKI*#, y J. FERRÓN#

*FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA (UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL)
SANTIAGO DEL ESTERO 2829 - (3000) - SANTA FE, ARGENTINA

#INTEC (UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL - CONICET)
GUEMES 3450 - (3000) - SANTA FE, ARGENTINA.

e-mail: sconcari@fiqus.unl.edu.ar

Resumen

Por medio de la espectroscopía Auger se estudiaron las primeras etapas de oxidación de películas delgadas de yterbio. Para interpretar la cinética de oxidación del Yb, los espectros Auger adquiridos para diferentes exposiciones de oxígeno, fueron procesados por medio del Análisis de Componentes Principales. Usando el método de transformación al blanco, se aislaron los espectros Auger de las componentes presentes durante el proceso de oxidación, así como sus concentraciones. Las tres componentes independientes obtenidas fueron asignadas a yterbio puro y dos óxidos diferentes respectivamente. El espectro Auger del Yb_2O_3 , obtenido analizando una película de yterbio oxidada siguiendo el procedimiento estandar (150 °C en aire a presión atmosférica durante 118 hs.), resulta igual a una de las componentes obtenidas por Análisis de Componentes Principales. Suponiendo un modelo de crecimiento uniforme del óxido, de capa por capa, los resultados sugieren que: i) en las primeras etapas de oxidación (exposición < 4 L), una delgada capa de un tipo de óxido, YbO_x , crece sobre el yterbio puro; ii) para exposiciones mayores, una capa de óxido estequiométrico (Yb_2O_3), crece sobre la capa intermedia.

Abstract

An Auger spectroscopy study was performed during the early stages of oxidation of thin films of ytterbium. The Auger spectra acquired for different oxygen exposures were processed using Principal Component Analysis in order to study the oxidation kinetics of the Yb. The Auger spectra of the components, as well as their concentrations during the oxidation process, were obtained using the Target Transformation method. Three independent components resulted, which were assigned respectively to pure ytterbium and two different oxides. By an independent experiment of thermal oxidation of a Yb thin film, following a standard procedure, an Yb_2O_3 film was obtained. The spectrum of the Yb_2O_3 obtained in this way corresponds to one of the isolated components. Assuming a layer by layer oxide growth, the results suggest that: i) at low oxygen exposures (< 4 L), a thin layer of YbO_x , grows over the pure ytterbium; ii) at larger exposures a film of stoichiometric ytterbium oxide (Yb_2O_3), grows over the intermediate layer.

Introducción

Las películas de óxido de tierras raras tienen gran resistividad ($>10^{12} \Omega\text{cm}$)¹⁻³, una permitividad relativamente alta (7 - 20 a 1 Mhz)³⁻⁵, y un alto valor de intensidad de campo de ruptura ($2-5 \times 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$)^{3,5-7}. Estas propiedades hacen que estas películas de óxido sean usadas como materiales dieléctricos en capacitores de estructura metal-aislante-metal^{3,4,7-10} o como películas aislantes en transistores tipo MOSFET^{11,12}. Debido a su alta estabilidad mecánica, térmica y química, tienen también aplicación potencial en dispositivos electroluminiscentes de película delgada¹³ y como materiales para coberturas. La interfase metal-película de óxido/aislante presenta barrera Schottky^{9,14,15}. Dada la rápida oxidación de los metales raros en aire, aún a temperatura ambiente, ésta tiene que ser tomada en cuenta por ejemplo en el proceso de preparación de películas delgadas de siliciuros¹⁶⁻¹⁹.

Dependiendo de las condiciones de preparación, las películas de óxido de tierras raras exhiben propiedades eléctricas significativamente diferentes^{3,5,7}. Las películas delgadas de óxido de yterbio pueden obtenerse por distintos métodos tales como evaporación de Yb_2O_3 en calefactores resistivos²⁰, evaporación reactiva de Yb en oxígeno^{7,21}, evaporación de Yb_2O_3 con cañón de electrones^{3,7,10} y oxidación de películas de Yb en atmósfera de oxígeno⁵⁻⁷, o en aire⁷.

Nosotros hemos estudiado las primeras etapas de oxidación de películas de yterbio obtenidas por evaporación de Yb en vacío. Combinamos las técnicas de espectroscopía de electrones Auger (AES) y de análisis de factores (FA).

Experimentos

El yterbio fue evaporado en películas sobre distintos sustratos (Cu, c-Si, a-Si:H, acero inoxidable y vidrio) usando una navicilla de tantalio construida especialmente. La presión de base de la campana de vacío fue inferior a 10^{-7} Torr y la evaporación fue realizada con los sustratos a temperatura ambiente. Como fuente

se utilizaron trozos de hoja de Yb de 99,9 % de pureza (Johnson Matthey Co.). Tanto los sustratos como la navicilla fueron degasados durante 5 horas en vacío, previamente a la evaporación. Las deposiciones fueron realizadas a presiones inferiores a 5×10^{-7} Torr. Una de las películas obtenidas fue completamente oxidada en un horno a 150°C durante 118 horas, siguiendo el procedimiento descrito por Wiktorczyk⁷ para obtener una película de Yb_2O_3 (muestra IV).

Los espesores de las películas fueron estimados usando una técnica Auger de decapado en profundidad. Si bien no se conoce el valor del coeficiente de proyección iónica (sputtering) para el blanco de Yb bombardeado con iones de argón de 3kV, se utilizó para el cálculo de espesores un valor de 5 teniendo en cuenta los datos correspondientes a elementos de similar masa atómica²². Los espesores resultaron en el rango 200-800 Å. Se utilizó un interferómetro Angstromer M-100 para confirmar estos valores.

Las mediciones de espectrometría Auger fueron realizadas en un espectrómetro PHI 590A. La presión de base fue inferior a 10^{-10} Torr. Los contaminantes absorbidos en la superficie fueron removidos previamente mediante un decapado con iones de argón de 3 keV, siguiendo las señales de oxígeno y carbono hasta obtener valores estables. La señal de carbono en las películas limpias fue inferior al límite de detección y la presión parcial de oxígeno fue inferior a 4×10^{-12} Torr.

Las películas de Yb limpias fueron expuestas a oxígeno de ultra alta pureza a presiones entre 4×10^{-9} y 1×10^{-8} Torr. Durante las exposiciones, periódicamente fueron registradas series espectrales Auger siguiendo las señales de Yb y O, hasta 54 L ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr s}$). La intensidad de la señal Auger fue medida como la altura pico a pico. Los picos medidos en los experimentos fueron los siguientes: Yb (170 eV) y O (K $L_{2-3} L_{2-3}$, 503 eV). Los barridos en energía se hicieron en los rangos: 100 - 210 eV y 490 - 520 eV para las señales de Yb y O respectivamente. La energía del haz principal fue mantenida en 3 keV, la corriente fue variada entre 0,3 y 1,5 μA . La resolución del analizador

de energía (un analizador de espejo cilíndrico), fue establecida en 0,6 %.

Tratamiento de los Datos: Método de Análisis de Componentes Principales (PCA) y Transformación al Blanco (TT)

El modelo de análisis de componentes principales ha sido descrito en detalle en la literatura²³, de modo que sólo haremos una breve descripción del mismo. Está basado en la hipótesis de que cada espectro Auger obtenido para una determinada exposición de oxígeno, es una combinación lineal de espectros Auger de componentes individuales. En notación matricial: $D = R C$, donde D es la matriz con n columnas y m filas, siendo n el número de espectros secuenciales obtenidos durante la exposición al oxígeno y m el número de canales en cada espectro. R es la matriz con c columnas correspondientes a los espectros Auger de las componentes individuales. C es una matriz cuyas filas son las concentraciones de cada una de las c componentes independientes, siendo c igual al rango de la matriz D . El rango de la matriz de covarianza²⁴ Z definida como $Z = D^T D$, es también c . Así, si los espectros están absolutamente libres de ruido, la determinación del número de autovalores de Z no nulos, conduce a la determinación del número c de componentes independientes. Cuando hay ruido, todos los autovalores son distintos de cero. Por ello, existen diferentes criterios para determinar el número de autovalores que tiene significado físico, es decir aquellos autovalores estadísticamente diferentes de cero²⁵.

La matriz de datos D puede ser expresada como producto de dos matrices: $D = R' C'$. Una posible descomposición es aquella en la que R' puede ser elegida como una matriz $m \times c$ cuyas columnas sean los autovectores asociados con los c más grandes autovalores de Z . De este modo la matriz D puede ser regenerada dentro del error experimental y cada espectro puede ser expresado como una combinación lineal de c componentes independientes.

El método de transformación al blanco²⁶ (TT) nos permite calcular R y C a partir de R' y C' . Para hacer esto, se requiere información adicional. Tal información puede ser la

concentración de $c - 1$ componentes, al menos en un estado del proceso de oxidación.

El método PCA ha sido usado satisfactoriamente en técnicas de análisis usando AES, tanto en su modo normal²⁶⁻³² como secuencial^{25, 31-34}.

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra la evolución de la forma del espectro Auger para la señal del Yb durante la exposición al oxígeno de la muestra I. Esta película de Yb fue expuesta a una presión de oxígeno de 10^{-8} Torr.

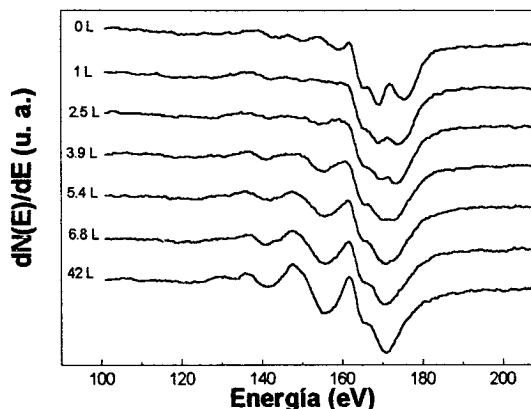


Figura 1. Evolución de los espectros Auger del Yb en modo derivado, durante la exposición de oxígeno. Los valores de la exposición se indican en cada espectro.

Los resultados del PCA, presentados en la Tabla 1, muestran los autovalores (ordenados de mayor a menor), los valores del error real²³ (RE) y de la función indicador de factor²³ (FI). RE es una medida de la diferencia entre los datos "puros" y los datos experimentales, definida como:

$$RE = \left[\left(\frac{\sum_{j=n'+1}^n \lambda_j}{m(n-n')} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

donde n' es el número de autovectores utilizado para reproducir los datos. La función indicador de factor fue definida por Malinowski²³ como:

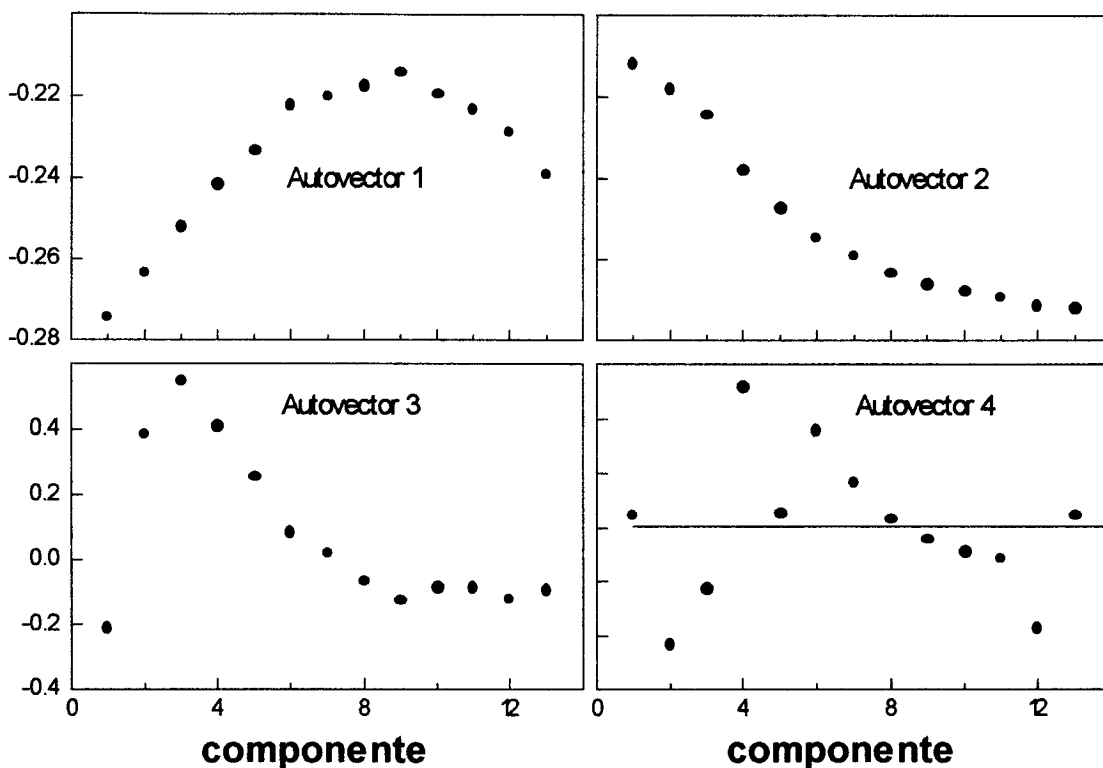


Figura 2. Componentes de los autovectores correspondientes a los primeros cuatro mayores autovalores para la muestra I. La línea recta en la figura (d) corresponde al valor medio de las componentes del cuarto vector.

$$FI = RE / (n - n')^2 \quad (2)$$

TABLA 1: RESULTADOS DE APLICAR EL MÉTODO PCA A LA MUESTRA I.

n'	Autovalor	Factor indicador (x 10 ⁻⁴)	Error real (x 10 ⁻²)
1	2643	5.31	13.6
2	106.2	2.00	4.50
3	8.57	1.29	2.52
4	0.63	1.40	2.37
5	0.40	1.59	2.29

Se usaron diferentes criterios para determinar el número de los c autovalores "no nulos". El primer criterio establece que el número de componentes independientes es igual al mínimo número de autovalores que hace que el error real sea menor o igual que el error experimental (EE) de la matriz de datos D . Para estimar EE aplicamos el método PCA para un número de espectros adquiridos en las mismas condiciones, antes de la exposición al oxígeno. Para la muestra I fueron usados cinco espectros en la

determinación de EE. Puesto que, en estas condiciones, hay sólo una componente independiente (correspondiente a Yb puro), el EE coincide con el ER. El ER fue obtenido usando sólo una componente para reproducir la matriz de datos construida con esos cinco espectros. Siguiendo este procedimiento, encontramos para la muestra I un valor de EE igual a $2,5 \times 10^{-2}$. Como puede verse en la Tabla 1, el ER obtenido usando tres autovectores para reconstruir la matriz de datos es este valor. Siguiendo este criterio sólo tres componentes independientes deben tomarse en cuenta para reconstruir la matriz de datos con los 14 espectros de la muestra I.

El segundo criterio fue la función indicador de factor (FI). Esta función presentaría un mínimo local cuando el número de autovalores usado es el mismo que el número de autovectores independientes²³. De acuerdo con este criterio, hay también tres componentes independientes (factores) para la muestra I (ver Tabla 1).

El tercer criterio fue observar las componentes de los autovectores de la matriz Z.

La Figura 2 muestra el comportamiento de las componentes de los cuatro mayores autovalores, que resultan durante la oxidación de la muestra

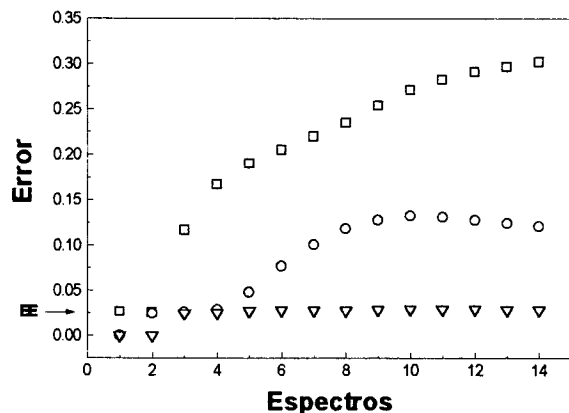


Figura 3. Evolución del error en la reproducción de la matriz de datos durante la aplicación del método PCA en su modo secuencial. Cada uno de los espectros fue reproducido usando un factor (\square), dos factores (\circ) y tres factores (∇)

I. Puede verse que el primero, segundo y tercer autovectores muestran un comportamiento regular en contraste con el cuarto autovector, cuyas componentes resultan dispersas, y con valor medio nulo. Este comportamiento indica que el cuarto factor no participa de un proceso con tendencia clara durante la oxidación. De acuerdo con esto, sólo tres autovectores son estadísticamente significativos en el proceso.

El último criterio usado fue observar la evolución del ER obtenido al reproducir los espectros experimentales, aplicando el método PCA secuencialmente. Para ello se calcula ER secuencialmente usando un factor para reproducir 1, 2, ... n espectros experimentales ($n' = 1$ y $n=1, n=2, \dots n=n$, en (1)), luego usando dos factores, tres, y así sucesivamente. Como se ve en la Figura 3, es claro que tres factores reproducen completamente la matriz de datos dentro del EE.

Todos los criterios adoptados resultan en tres componentes independientes las cuales pueden ser combinadas linealmente para obtener cualquiera de los espectros adquiridos. De este modo el proceso de oxidación durante las primeras etapas puede ser completamente

descrito usando las tres componentes principales.

Aplicando el método de transformación a un blanco con tres componentes independientes para la muestra I, se obtuvieron los espectros de las mismas, así como sus concentraciones durante la exposición al oxígeno.

Como ya fue explicado, la evolución de la concentración de cada factor en cada espectro puede conocerse haciendo una aplicación secuencial del método PCA, esto es, agregando un espectro por vez y estudiando la variación de las componentes independientes hasta obtener la mínima desviación cuadrática media. La concentración fue evaluada como la fracción de la componente independiente del espectro experimental combinado, correspondiente a la señal Auger del yterbio.

La Figura 4 muestra la concentración de cada factor en función de la exposición de oxígeno para la muestra I, así como la evolución de la cantidad de oxígeno contenida en la superficie de la película, evaluada como la intensidad pico a pico de la señal Auger KLL del oxígeno relativa a la suma de ambas señales.

Para estudiar la incidencia de la corriente del haz de electrones y de la presión de O_2 , se realizaron otros dos experimentos.

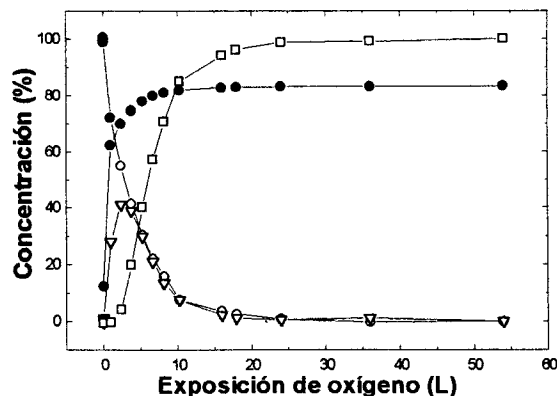


Figura 4. Concentración de cada componente durante la exposición al oxígeno para la muestra I tal como fue obtenida con el método PCA. Yb (\circ); YbO_x (∇); Yb₂O₃ (\square) Con (\bullet) se indica la concentración de oxígeno detectada

Una segunda película fue expuesta al oxígeno a una presión de 10^{-8} Torr, usando una corriente de 0,3 μ A (muestra II) y una tercera película fue

expuesta a una presión de 4×10^{-9} Torr usando una corriente de $1,5 \mu\text{A}$ (muestra III). No se encontraron diferencias significativas en los resultados obtenidos para las muestras II y III comparados con los de la muestra I. La figura 5 muestra los espectros de las tres componentes independientes obtenidos para las tres muestras. La figura 5 muestra el espectro del Yb_2O_3 (muestra IV), adquirido usando las mismas condiciones que aquellas correspondientes a la obtención de los espectros Auger de la muestra I.

De estas figuras se identificó la primera componente como Yb puro y la tercera componente independiente como el óxido estequiométrico Yb_2O_3 .

Observando la evolución de la concentración de cada componente graficada en la figura 4, podemos encontrar, en la primera etapa de oxidación, el crecimiento de una fase que indicamos como YbO_x . El espesor de esta capa de óxido está relacionado con la exposición de O_2 . Para determinar dicho espesor, $T(L)$, suponemos que la señal Auger de los electrones del sustrato de Yb está atenuada al atravesar la

película de YbO_x de acuerdo con una relación del tipo

$$C_{\text{Yb}}(L) = \exp(-T(L)/\lambda) \quad (3)$$

donde C_{Yb} es la concentración de Yb mostrada en la Figura 4, L es la exposición de oxígeno (en L), y λ es el camino libre medio (en \AA) de los electrones correspondientes a la transición Auger MNN.

La ecuación (3) es válida suponiendo un crecimiento capa por capa³⁵ (FM) de la película de YbO_x . Si bien de la Figura 4 no es clara la identificación del modo de crecimiento del óxido como del tipo FM, pues no se evidencian quiebres en la distribución de los puntos (producto del cambio de pendiente correspondiente a cada monocapa), como el camino libre medio de los electrones Auger es comparable con las distancias interatómicas, esta variación puede aproximarse con una exponencial³⁵.

En la Figura 6 presentamos la relación entre el espesor (T) y la exposición de oxígeno (L), obtenidos con la ecuación (3) para la concentración de Yb, para las tres muestras,

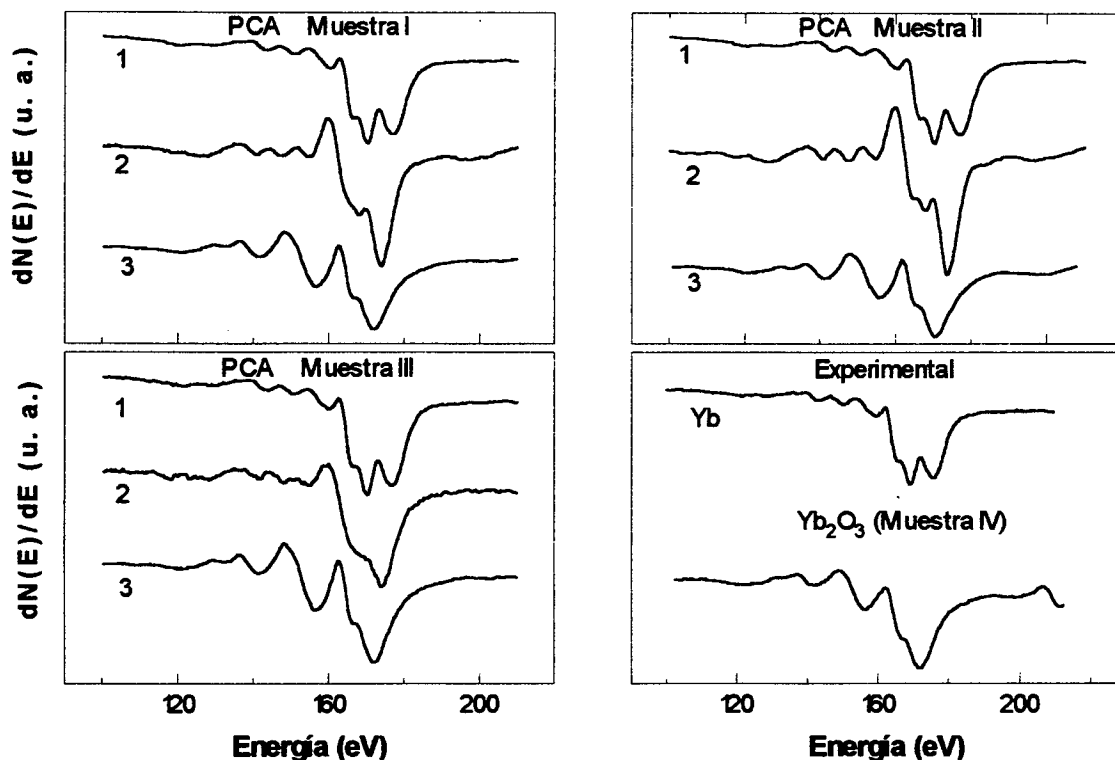


Figura 5. Espectros derivados de las componentes independientes 1, 2 y 3, obtenidas después de la aplicación del método TT para las muestras I, II y III. Los espectros experimentales Auger en modo derivados corresponden a Yb puro y a Yb_2O_3 (muestra IV).

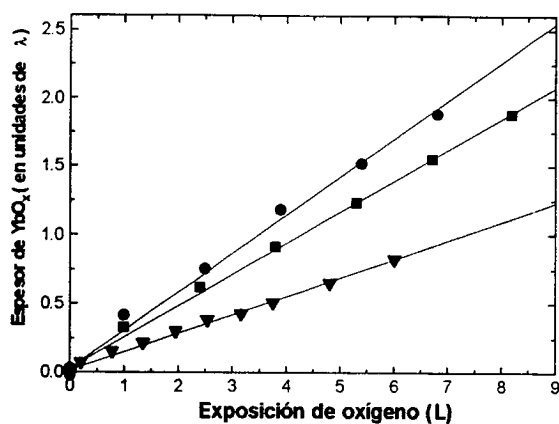


Figura 6. Dependencia del espesor de YbO_x con la exposición de oxígeno; (■) muestra I; (●) muestra II, (▼) muestra III. La línea recta representa la ecuación (4).

junto con un ajuste de los datos por cuadrados mínimos con una relación lineal:

$$T(L) / \lambda = a + b L \quad (4)$$

Para evaluar el espesor final de la capa de YbO_x (d), suponemos que el camino libre medio para los electrones Auger del Yb cuando atraviesan el YbO_x y el Yb_2O_3 , tiene el mismo valor. El valor de $9,5 \text{ \AA}$ para esta profundidad de escape, fue calculado con una relación propuesta por Seah³⁶.

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para el espesor de la capa de óxido intermedio.

TABLA 2: PARÁMETROS OBTENIDOS DESPUÉS DE AJUSTAR LOS VALORES DE LAS CONCENTRACIONES CON LA ECUACIÓN (2).

Mtra	Presión (Torr)	Cte. (μA)	YbO_x		d (Å)
			a	b (L^{-1})	
I	1×10^{-8}	1.5	$0,033 \pm 0,018$	$0,227 \pm 0,004$	8.5
II	1×10^{-8}	0.3	$0,029 \pm 0,002$	$0,279 \pm 0,007$	6.9
III	4×10^{-9}	1.5	$0,017 \pm 0,007$	$0,135 \pm 0,003$	3.3

La oxidación de metales a temperatura ambiente a bajas presiones generalmente ocurre en tres etapas³⁷: absorción química, una etapa de rápida oxidación, y una difusión asistida por campo, mucho más lenta. Como Fehlner³⁷ ha propuesto, la etapa de rápida oxidación ocurre cuando un átomo de oxígeno químicamente

absorbido adquiere carga electrónica del metal: la fuerza entre este átomo y su carga imagen es suficientemente intensa como para producir intercambio entre el oxígeno y el átomo metálico del sustrato. La capa de óxido así formada puede tener un espesor de entre 1 y 4 capas atómicas antes que la fuerza imagen disminuya tanto que no sea suficiente para romper la ligadura metal-metal y producir intercambio. La formación de esta multicapa de óxido requiere un reacomodamiento de los átomos del sustrato próximos a la superficie, proceso al que contribuye el calor de la absorción química³⁶. Nuestros resultados son compatibles con esta interpretación.

Como hemos mostrado en la Figura 4, el contenido de oxígeno muestra estados de evolución diferenciados: un rápido incremento inicial seguido de una captación más lenta y una saturación final. Aunque la oxidación del yterbio ocurre desde el inicio del proceso de oxidación, con la formación de YbO_x ; la concentración del YbO_x apenas alcanza un 40% cuando ya hay una cantidad de oxígeno detectada del 70%; esto sugiere que hay oxígeno diluido durante esta primera etapa.

La segunda etapa está caracterizada por la formación del Yb_2O_3 con una simultánea y más lenta incorporación de oxígeno.

La saturación en la señal de oxígeno coincide con la del óxido final.

En la primera etapa, ambas concentraciones de Yb y de YbO_x presentan el mismo decrecimiento exponencial con la exposición de oxígeno (ver Figura 6 y Tabla 2). En el marco de un modelo de crecimiento de capa por capa, estos resultados implican que la capa de Yb_2O_3 crece sobre la capa de YbO_x mientras el espesor de esta última no se modifica.

Conclusiones

Los resultados de las experiencias realizadas establecen lo siguiente:

- La oxidación del yterbio a temperatura ambiente tiene lugar a muy bajas exposiciones de oxígeno (del orden de 1 L).
- A bajas exposiciones de oxígeno ($< 4 \text{ L}$), una fina capa de YbO_x crece sobre el yterbio puro.

- A exposiciones mayores, una capa de óxido estequiométrico (Yb_2O_3), crece sobre la capa intermedia.

Suponiendo un crecimiento capa a capa de los óxidos, el espesor de la capa de óxido intermedio fue estimado en entre 3 y 9 Å.

Referencias

- 1 - Dharmadhikari, S. y Goswami, A. *Thin Solid Films*, **87**, 119-126 (1982).
- 2 - Goswami, A. y Goswami, A.P. *Thin Solid Films*, **27**, 123 (1975).
- 3 - Wiktorczyk, T. y Wesolowska, C. *Thin Solid Films*, **71**, 15-21 (1980).
- 4 - Wiktorczyk, T. *Thin Solid Films*, **120**, 171-178 (1984).
- 5 - Kolenshko, V.M. y Babushkina, N.V. *Thin Solid Films*, **62**, 1-4 (1979).
- 6 - Mahalingam, T., Radhakrishnan, M. y Balasubramanian, C. *Thin Solid Films*, **78**, 229-233 (1981).
- 7 - Wiktorczyk, T. y Wesolowska, C. *Thin Solid Films*, **91**, 9-21 (1982).
- 8 - Wiktorczyk, T. *Thin Solid Films*, **120**, 171-178 (1984).
- 9 - Wiktorczyk, T. y Wesolowska, C. *Vacuum*, **37**, (1-2) 107-109 (1987).
- 10 - Gasnier, M. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **114**, 11 (1989).
- 11 - Singh y Baishya, B. *Thin Solid Films*, **138** 25-32 (1986).
- 12 - Kalkur, T. S. y Lu, Y.C. *Thin Solid Films*, **188**, 203 (1990).
- 13 - Kutty, T. R. N. *Thin Solid Films*, **127**, 223 (1985).
- 14 - Wiktorczyk, T. *Phys. Stat. Sol. (a)* **139**, 397 (1993).
- 15 - Wiktorczyk T. en "Equilibrium Structure and Properties of Surfaces and Interfaces", editado por A. Gonis y G. M. Stooks, Plenum Press, N.Y., 341-346 (1992).
- 16 - Hofmam, R., Netzer, F.P., Patchett, A.J., Barret S.D. y Leibsle, F.M. *Surface Science*, **291**, 402-410 (1993).
- 17 - Tu, K.N., Thompson, R.D. y Tsaor, B.Y. *Appl. Phys. Lett.*, **38**, (8) 626-628 (1981).
- 18 - Knapp, J.A. y Picraux, S.T. *Appl. Phys. Lett.*, **48**, (7) 466-468 (1986).
- 19 - Lee, T.L., Chen, L.J. y Chen, F.R. *J. Appl. Phys.*, **71**, (7) 3307-3312 (1992).
- 20 C. R. Dutta y K. Barua, **92** (1982) 281-285.
- 21 G. V. Samsonov, I. Ja. Gilman y A. F. Yreeva, *Izv. Akad.Nauk. SSSR. Neorg. Mater.*, **10** (1974) 1645.
- 22 - H.H. Anderson, H.L. Bay en "Sputtering by particle bombardment I, Physical sputtering of single-element solids" editado por R. Behrisch, Springer - Verlag, Alemania, (1981).
- 23 - Malinowski, E. R. y Howery, D. G. "Factor Analysis in Chemistry". Wiley, New York. (1980).
- 24 - Jöreskog, K., Klövan, J. y Reyment, R. "Geological Factor Analysis". Elsevier, Amsterdam. (1976).
- 25 - Vidal, R. y Ferrón, J. *Appl. Surf. Sci.*, **31**, 263 (1988).
- 26 - Gaarenstroom, S.W. *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 458 (1982).
- 27 - Gaarenstroom, S.W. *Appl. Surf. Sci.*, **7**, 7 (1981).
- 28 - Atzrodt, V. y Lange, H. *Phys. Status Solidi (a)* **79**, 373 (1983).
- 29 - Steffen J. y Hofmann, S. *Surf. Sci.*, **202**, L607 (1988).
- 30 - Koropecski, R.R. y Arce, R. *J. Appl. Phys.* **60**, 1802-1807 (1986).
- 31 - Vaquila, I. Passeggi, M.C.G. Jr. y Ferrón, J. *Surface Science Letters* **292** L795-L800 (1993).
- 32 - Vidal, R., Koropecski, R., Arce, R. y Ferrón, J. *J. Appl. Phys.* **62** (3) 1054-1058 (1987).
- 33 Steren, L., Vidal, R. y Ferrón, J. *Appl. Surf. Sci.*, **29**, 418 (1987).
- 34 - Ferrón, J. y Vidal, R. *Proc. SLAFS6*, Eds. F. Ponce y M. Cardona, Springer, Berlin, 135 (1991).
- 35 - Argile, C. y Rhead, G.E. *Surface Science Reports* **10**, 277-356 (1989).
- 36 - Seah, M.P. y Dench, W.A. *Surface and Interface Analysis*, **1** (1) (1979).
- 37 - Fehlner, F.P. y Mott, N.F. *Oxid. Met.*, **2**, 59 (1970).