



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la
Universidad Nacional del Litoral para la obtención del grado académico de:

Doctor en Tecnología Química

Estudio de materiales nanoestructurados mediante
microscopia de efecto túnel

Laboratorio de Superficies e Interfaces (LASUI)
Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)

Autor: Juan Carlos Moreno López

Director de tesis: Dr. Mario C. G. Passeggi (h)

Codirector de tesis: Dr. Julio Ferrón

2010

Indice de contenidos

Indice de contenidos	i
Prologo	iii
Resumen.....	vi
Introducción	viii
Capítulo 1: El Sistema experimental	11
1.1 Características generales	11
1.2 Preparación de muestras.....	4
1.2.1 Muestras de grafito tipo <i>HOPG</i>	8
1.2.2 Muestras de <i>Cu(100)</i>	8
1.3 Preparación de puntas.....	13
1.3.1 Puntas de <i>Pt-Ir</i>	15
1.3.2 Puntas de <i>W</i>	15
1.4 El Microscopio de efecto túnel (STM).....	18
1.5 Espectroscopia de electrones Auger (AES)	22
1.6 Difracción de electrones de baja energía (LEED)	23
1.7 Dispersión de átomos neutros con energías térmicas (TEAS)	24
Capítulo 2: Formación de superestructuras en grafito	27
2.1 Introducción.....	27
2.2 Superestructuras en Grafito tipo <i>HOPG</i>	28
2.2.1 Superestructuras del tipo Moiré.....	30
2.2.2 Superestructuras del tipo $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$	35
2.3 Superestructuras de grafito formadas por bombardeo iónico.....	38
2.3.1 Coexistencia de una superestructura Moiré con una $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$	40
2.3.2 Origen de la superestructura " <i>honeycomb</i> "	44
2.4 Comentarios finales	47
Capítulo 3: Crecimiento de fluoruro de aluminio sobre <i>Cu(100)</i>	48
3.1 Introducción.....	48
3.2 Conceptos básicos del crecimiento de películas delgadas	50

3.2.1 Formación de un núcleo estable.....	53
3.2.2 Difusión en los bordes de las islas y crecimiento ramificado.....	54
3.3 Detalles experimentales y simulaciones Monte Carlo.....	57
3.3.1 Experimentos	57
3.3.2 Simulaciones	58
3.4 Crecimiento de AlF_3 sobre $Cu(100)$ en función del recubrimiento.....	59
3.5 Comentarios finales	73
Capítulo 4: Efectos de la temperatura sobre las películas de AlF_3	74
4.1 Introducción.....	74
4.2 Efectos de la temperatura durante el crecimiento.....	75
4.3 Efectos de la temperatura durante un recocido.....	77
4.4 Comentarios finales	87
Conclusiones	89
Apéndice A: Teoría de la microscopia de efecto túnel	92
A.1 Introducción.....	92
A.2 Formalismo de Bardeen.....	93
A.2.1 El formalismo de Tersoff-Hamann (Formalismo TH)	95
Bibliografía	97
Listado de publicaciones	99
Agradecimientos	104

Prologo

Una de las lecturas más motivantes que realice durante mi doctorado fue “*El microscopio de efecto túnel - del nacimiento a la adolescencia*”, escrita por sus propios inventores Heinrich Rohrer y Gerd Binnig. Esta lectura narra los aspectos históricos del desarrollo del microscopio con el cual se realizaron la mayoría de las mediciones presentadas en esta tesis, el microscopio de efecto túnel. En palabras de sus propios autores: “*Nuestro relato no es una recomendación de cómo debe investigarse, simplemente refleja como pensábamos, actuamos y sentíamos durante la invención del microscopio. Sin embargo, no cabe duda que resultaría muy gratificante que esta lectura aliente una actitud más relajada hacia la ciencia*”. Por ello, quisiera empezar esta tesis doctoral parafraseando esta lectura, de la cual se pueden extraer dos actitudes fundamentales que deberíamos conservar durante el desarrollo de cualquier clase de proyecto, **motivación y perseverancia**.

Todo comenzó a finales de los '70, cuando un equipo liderado por Binnig y Rohrer diseñaron un novedoso microscopio capaz de operar a bajas temperaturas, el cual instalaron en una cámara especialmente diseñada donde era posible conseguir presiones menores a 10^{-9} Torr (condiciones de ultra alto vacío). Entre otros avances, esta cámara contaba con el equipamiento necesario para realizar tratamientos superficiales a las muestras con las que se iba a trabajar, además de un novedoso sistema de levitación superconductor que permitía aislar todo el microscopio de vibraciones externas. Sin embargo, y a pesar de todos los detalles considerados en su diseño, este microscopio era muy complicado y nunca llegó a funcionar correctamente [1]. Habían sido muy ambiciosos en su primer intento, solamente 7 años más tarde y después del esfuerzo de muchos grupos de investigadores fue posible operar un microscopio de efecto túnel a bajas temperaturas.

Luego de este fracaso decidieron bajar considerablemente sus pretensiones, y acordaron usar un viejo desecador que estaba tirado en el laboratorio como cámara de vacío, un montón de cinta “scotch”, y una versión primitiva de levitación superconductora para aislar el microscopio de vibraciones externas, la cual desperdiciaba 20 L de helio líquido por hora [1]. Con este rustico equipamiento emprendieron las pruebas preliminares y luego de mucho esfuerzo, durante una medición nocturna lograron obtener la primera curva que mostraba la dependencia exponencial de la corriente con la distancia de separación entre la punta y la muestra, característica fundamental de una corriente originada por efecto túnel. Este momento lo describe Heinrich Rohrer con las siguientes palabras: “*Esto ocurrió la fenomenal noche del 16 de marzo de 1981, después de lo cual la excitación en el laboratorio era verdaderamente impresionante...*” [1]. Luego de 27 meses de arduo trabajo había nacido el microscopio de efecto túnel. Era tal el ambiente que se vivía en el laboratorio que sintieron que era el momento idóneo para hacer público su descubrimiento. Así se animaron a enviar su primer trabajo a una revista especializada... “*eso fue una buena señal*”, les dijo Nicolás García, un colega de la Universidad Autónoma de Madrid, cuando se enteraron que el trabajo había sido rechazado [1].

Lejos de desanimarse, decidieron mejorar sus resultados. Para ello, lograron construir un microscopio operando en condiciones de UHV (esta vez sin cinta scotch!!!), con una cámara donde era posible preparar las muestras por calentamiento y bombardeo iónico. Con este nuevo diseño, en el otoño del '82 lograron observar la hermosa reconstrucción 7×7 de la superficie del Si(111). “*No podía parar de observar las imágenes. Es como si estuviera entrando a un nuevo mundo...*” comentaba Binnig [1]. Luego de este importante paso decidieron tomarse unos días en los Alpes Suizos, donde escribieron otro trabajo acerca del nacimiento de un nuevo microscopio, el cual permitía por primera vez observar en espacio real los átomos de una superficie metálica. Así hicieron un segundo intento por publicar en una importante revista. Esta vez, luego de leer y analizar el trabajo, el referee les contestó lo siguiente: “*... el trabajo es virtualmente carente de discusión teórica, sin ningún tipo de novedad conceptual... Yo personalmente estoy interesado en el comportamiento de la superficie del oro y de*

otros metales. Sin embargo, ¿Por qué debería estar entusiasmado por los resultados de su trabajo?...” la respuesta la obtuvo unos años más tarde. Innumerables publicaciones experimentales y teóricas, coronadas con el premio Nobel de Física a menos de 4 años de aquella respuesta [1], marcaron el nacimiento de una técnica que se ha constituido en nuestros “ojos” y “dedos” en el nanomundo.

Resumen

En esta tesis se estudian dos tipos de superficies nanoestructuradas, generadas sobre muestras de grafito pirolítico altamente orientado (*HOPG*, del inglés *highly oriented pyrolytic graphite*) luego de ser bombardeada con iones de Ar^+ y cobre monocristalino en su orientación (100), “*Cu(100)*”, luego de depositarle fluoruro de aluminio (AlF_3). En la superficie de ambos materiales usados como sustratos, se generan estructuras a escala nanométrica, en un caso producidas por la cascada de colisiones que provocan los iones de Ar^+ al colisionar con la superficie de grafito, y en el otro, debido a la formación de islas de AlF_3 sobre la superficie de cobre. Los estudios de las nanoestructuras generadas se realizan principalmente mediante la técnica microscopía de efecto túnel (*STM*, del inglés *Scanning Tunneling Microscopy*).

En el capítulo 1 de esta tesis se describen los procedimientos usados para preparar las puntas y las muestras usadas en los experimentos de STM. Así como también, se realiza una breve descripción de otras técnicas experimentales usadas a lo largo de los estudios que se presentan en este trabajo. Los conceptos fundamentales de la microscopía de efecto túnel son resumidos en el apéndice A.

En el capítulo 2 de esta tesis, se presentan los estudios realizados sobre la superficie (0001) del *HOPG* luego de ser bombardeada con iones de Ar^+ . Dicho bombardeo genera una serie de colinas en la superficie, producto de la cascada de colisiones que provoca el ión en su camino. Dichas colinas, suelen perturbar la periodicidad del arreglo atómico del grafito generando la formación de estructuras denominadas superestructuras (*SS*, del inglés *Super Structures*). Las *SS* conforman un arreglo periódico que presentan una separación entre “átomos” mayor al que corresponde al *HOPG*. En los estudios realizados para esta tesis, se reporta por primera vez la coexistencia de dos tipos de *SS* diferentes, las Moiré y $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Por otro lado, se muestra que una de las *SS* más frecuentemente reportadas para grafito, la

“*honeycomb*”, **no** es una superestructura en sí misma, sino que es el resultado de la superposición de dos SS.

En el capítulo 3 se estudia el crecimiento de AlF_3 sobre una superficie de $Cu(100)$ en función del recubrimiento. Por medio de simulaciones Monte Carlo se muestra que las características más relevantes del crecimiento pueden ser entendidas sobre la base de factores geométricos y cinéticos, *sin* consideraciones de esfuerzos entre las islas y el substrato como había sido propuesto por otros grupos [2]. Estos resultados, además de mostrar por primera vez imágenes STM de las islas de AlF_3 sobre una superficie de $Cu(100)$, son un importante aporte para el estado del conocimiento del inusual crecimiento de islas fractales sobre superficies con geometría cuadrada.

Finalmente en el capítulo 4 de esta tesis, se estudian los efectos de la temperatura en la forma y composición de las islas usando 5 diferentes técnicas experimentales. Por un lado, usando la técnica STM de temperatura variable (*VT-STM*, del inglés *Variable Temperature STM*) se estudia el crecimiento de las islas de AlF_3 a 250 y 300 K, a partir de lo cual se muestra que al bajar la temperatura aumenta la densidad de islas y su forma se vuelve claramente más dendrítica, dándole mayor soporte a las simulaciones de Monte Carlo realizadas. Por otro lado, se estudia los efectos de la temperatura en la forma y composición de las islas luego de ser sometidas a recocidos entre 300 y 700 K. Estos estudios muestran que las islas de AlF_3 presentan cambios de forma a 500 y 575 K y se desorben por completo a 700 K.

Introducción

Podría decirse que el actual auge de los materiales nanoestructurados empezó en 1959, cuando el físico Richard Feynman propuso explorar los materiales a una escala nanométrica en su célebre charla “*Hay mucho lugar en el fondo*” (*There’s plenty of room at the bottom*). Seguidamente, en 1974 el término “*nanotecnología*” fue introducido por Taniguchi, y en la década de los '80 popularizado por Drexler, al introducir el concepto de manufactura molecular [3]. Sin embargo, a pesar del reciente origen de la palabra nanotecnología, los denominados materiales nanoestructurados han estado presentes desde tiempos muy antiguos. Un interesante ejemplo de ello es el caso del “*azul Maya*”, un pigmento de color verde azulado, fabricado por los pueblos originarios de Mesoamérica durante los siglos VII-VIII. Este pigmento, muy valorado por la belleza de su tonalidad verde azulada, ha sido recientemente catalogado como un material nanoestructurado en un trabajo publicado en la prestigiosa revista “*Science*” [4].

Los materiales nanoestructurados se distinguen de los materiales policristalinos convencionales por el tamaño de las unidades estructurales que los componen (de 1 a 100 nm aproximadamente), lo cual frecuentemente provoca cambios drásticamente diferentes en sus propiedades. Por ejemplo, las propiedades eléctricas de una pieza de cualquier metal no varían aunque su tamaño sea unos pocos milímetros ó cientos de kilómetros. Sin embargo, tan pronto como el tamaño del metal se aproxima a la escala atómica, todas las propiedades macroscópicas del material cambian. Así, mientras que macroscópicamente el oro es mejor conductor que el plomo en un orden de magnitud, para conducciones hechas a través de un solo átomo, el plomo es mejor conductor que el oro en un factor tres [5].

Actualmente existen dos enfoques aplicados a la fabricación de materiales nanoestructurados, el enfoque “*top-down*” donde las nanoestructuras son construidas

partiendo de un material de mayor dimensión, y el enfoque “*bottom-up*” donde las nanoestructuras se generan a partir del ordenamiento de unidades de menor dimensión. En el enfoque “*bottom-up*” se trata de explotar el orden impuesto por factores que son inherentes al sistema, contrario al “*top-down*” que trata más bien de imponerles un orden por una fuente externa. Si bien las actuales técnicas de fabricación de interés comercial, como los diferentes tipos de litografías, caen sin excepción dentro del enfoque “*top-down*”, se espera que las técnicas de fabricación “*bottom-up*” desempeñen un papel cada vez más importante en el futuro [6,7]. Por ello, en esta tesis se abordara el estudio de dos materiales nanoestructurados, fabricados bajo el enfoque “*bottom-up*”, el grafito tipo *HOPG* luego de ser bombardeo con Ar^+ y el $Cu(100)$ luego de depositarle fluoruro de aluminio (AlF_3).

En los estudios realizados sobre *HOPG* se reporta por primera vez la coexistencia de una superestructura del tipo Moiré y una $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, aportando evidencia experimental de que las SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ pueden ser formadas aún cuando exista una rotación de la última capa del grafito. Esto, podría ser de gran interés para ayudar a entender el origen de estas SS, y la correlación existente entre la estructura electrónica y el re-arreglo atómico del grafito. Asimismo, se propone un modelo para explicar el origen de la llamada superestructura “*honeycomb*” a partir de la superposición de dos SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Este modelo muestra que la superposición de dos SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ origina un nuevo arreglo periódico, el cual a nuestro entender **no** es una superestructura en sí misma, como ha sido reportada erróneamente.

Por otro lado, el crecimiento de películas delgadas de aisladores sobre superficies metálicas es un tópico que ha atraído gran interés en los últimos años en la industria relacionada con la microelectrónica avanzada, dispositivos ópticos y magnéticos, entre otros. En particular el fluoruro de aluminio (AlF_3) ha despertado particular interés debido a sus potenciales aplicaciones a escala nanométrica como patrones en litografía de haces de electrones. Esto se debe a que bajo irradiación electrónica el AlF_3 presenta radiólisis, es decir se desorbe el fluoruro con la consecuente formación de aluminio metálico. Entre los resultados presentados en esta tesis se

presentan las primeras imágenes STM reportadas del crecimiento de AlF_3 sobre una superficie de $Cu(100)$. Dichas imágenes muestran islas de forma fractal (aleatoriamente ramificadas) de AlF_3 , lo cual es muy inusual que ocurra para superficies con geometría cuadrada, como es el caso del $Cu(100)$. Por medio de simulaciones Monte Carlo se muestra que la mayoría de las características del crecimiento pueden ser entendidas sobre la base de factores geométricos y cinéticos, sin consideraciones de esfuerzos generados entre las islas y el sustrato durante el crecimiento, como había sido propuesto por otros investigadores [2,8]. Finalmente, se estudio el efecto de la temperatura sobre las islas de AlF_3 por medio de 5 técnicas experimentales diferentes: espectroscopia electrónica de pérdida de energía (*EELS* del inglés *Electron Energy Loss Spectroscopy*), espectroscopia de electrones Auger (*AES* del inglés *Auger Electron Spectroscopy*), dispersión de átomos neutros con energías térmicas (*TEAS* del inglés *Thermal Energy Atom Scattering*), difracción de electrones de baja energía (LEED) y microscopia de efecto túnel.

Capítulo 1 *El Sistema experimental*

1.1 Características generales

Los experimentos que se presentan en esta tesis se realizaron en el Laboratorio de Física de Superficies e Interfaces (LASUI) del Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), en un sistema experimental denominado “*Super STM/UHV*” diseñado y ensamblado por el Dr. Mario C. G. Passeggi (h). Mucho de los componentes de este sistema fueron construidos en el taller mecánico del INTEC durante el transcurso de esta tesis. El sistema experimental está compuesto básicamente por una cámara principal y una pre-cámara de preparación interconectadas entre sí, ambas en condiciones de ultra alto vacío (*UHV*, del inglés *Ultra High Vacuum*). Una fotografía y la proyección isométrica del sistema “*Super STM/UHV*”, se muestra en la Figura 1.1 y 1.2, respectivamente.



Figura 1.1: Fotografía del sistema experimental “Super STM/UHV” instalado en el laboratorio de Física de Superficie e Interface del INTEC, en Santa Fe, Argentina.

En la proyección isométrica, mostrada en la Figura 1.2, se encuentran indicados los principales componentes del sistema. La cámara principal (número 1), la cual está equipada con un microscopio de efecto túnel del tipo “Beetle”(9) (número 2), una alacena/“parking” (número 3) donde se pueden posicionar hasta 10 porta-muestras y porta-puntas para su posterior uso, un manipulador (número 4) por medio del cual es posible mover los porta-muestras, o porta-puntas, desde la alacena/“parking” hacia el microscopio o el sistema de calentamiento de puntas. Además está equipada con un manipulador de puntas (número 5) por medio del cual se cambian las puntas del microscopio sin romper las condiciones de UHV, una bomba iónica THERMIONICS [10] modelo NP-200-DE (número 6), con la cual se alcanza una presión base de 1×10^{-10} Torr. La cámara principal además está equipada con una bomba sublimadora de titanio, el sistema de calentamiento de puntas por bombardeo electrónico, un manómetro de ionización, una segunda alacena de 4 plazas, válvulas y otros elementos no mostrados en el diagrama.

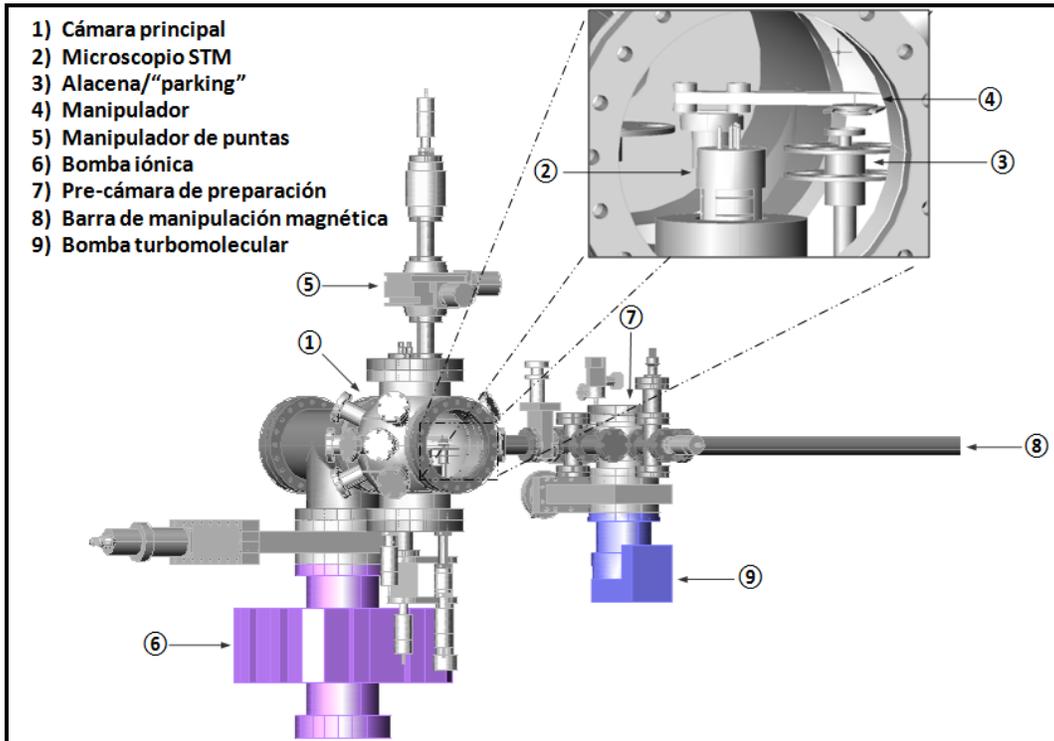


Figura 1.2: Proyección isométrica del sistema experimental "Súper STM/UHV", donde se enumeran las partes más relevantes del equipo. Dibujado con un programa CAD 3D.

La pre-cámara de preparación (numero 7) es el lugar donde se limpian las muestras mediante ciclos de bombardeo iónico y calentamiento, y donde se realizan las evaporaciones. Las muestras pueden ser trasladadas entre las cámara y la pre-cámara usando la barra de manipulación magnética (número 8). El vacío en la pre-cámara de preparación se realiza mediante una bomba turbomolecular PFEIFFER [11] modelo TC-600 (número 9) conectada en serie con una bomba rotatoria ALCATEL modelo 2012A (no mostrada en la figura), lo cual permite alcanzar una presión base de 1×10^{-8} Torr. Además de los elementos mencionados, esta pre-cámara se encuentra equipada con un sistema de calentamiento de muestra, evaporadores, válvulas, manómetro de ionización y un cañón de iones PHYSICAL ELECTRONICS [12] modelo 20-115.

1.2 Preparación de muestras.

La mayoría de los procedimientos de preparación de muestras en UHV consisten de ciclos de bombardeo con iones de gases nobles y un posterior calentamiento para reconstruir la superficie bombardeada. Nuestro sistema de preparación de muestras se encuentra ubicado en la pre-cámara de preparación del equipo y consiste de un cañón de iones y un calentador de muestras, indicados con los números 1 y 3 en la Figura 1.3. En esta imagen se puede apreciar la muestra de cobre sostenida en la punta de la barra de manipulación magnética (indicada con el número 8 en la Figura 1.2) la cual permite colocar la muestra en posición de bombardeo y/o calentamiento, o en posición de deposición (frente del evaporador), entre otras.

El cañón de iones consta de una cámara de ionización, un sistema de aceleración y uno de enfoque. En la cámara de ionización, un filamento caliente emite electrones por emisión termoiónica, los cuales son acelerados hacia una grilla polarizada positivamente. En su trayectoria hacia la grilla los electrones ionizan el gas, los iones generados son forzados a salir de la cámara de ionización, siendo luego enfocados por un sistema de lentes. Este cañón de iones nos permite acelerar iones con energías entre 0.5 y 5.0 keV, para bombardear muestras y puntas durante el procedimiento de preparación de las mismas.

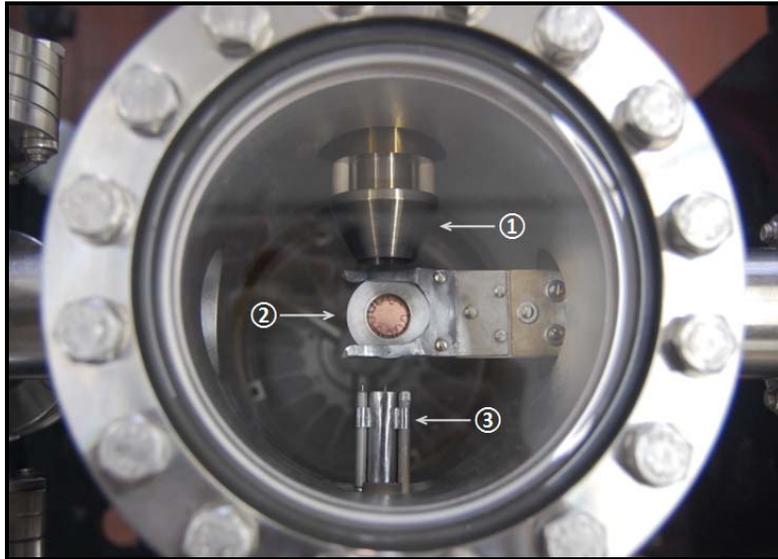


Figura 1.3: Fotografía del sistema de bombardeo y calentamiento de muestra. En la foto se indican el cañón de iones (1), porta-muestra con un monocristal de cobre en su interior (2), y el calentador de muestras (3).

El calentador de muestras indicado en la Figura 1.3 es mostrado con mayor detalle en la Figura 1.4. Este consiste de un filamento de tungsteno toriado (*W-Th*) de 0.125 mm de diámetro (número 1), a través del cual se suele hacer circular una corriente de 2.7 A, para así poder aumentar la temperatura de la muestra hasta unos 675 K aproximadamente. Además de esto, el sistema de calentamiento cuenta con dos pines de alta tensión (número 2), los cuales al hacer contacto con la muestra permiten variar la tensión de la misma, provocando que los electrones emitidos termoiónicamente por el filamento sean acelerados hacia la muestra. Producto de este bombardeo electrónico se puede variar la temperatura de la muestra desde 700 K (temperatura alcanzada sin bombardeo electrónico) hasta más de 1300 K. Finalmente, la temperatura es medida por una termocupla de Chromel-Alumel (número 3), la cual se coloca en contacto directo con el porta-muestra y permite medir con precisión la temperatura en la muestra.

Otro componente importante del sistema experimental, utilizado durante la realización de esta tesis, es el evaporador de fluoruro de aluminio (*AlF₃*). Los evaporadores son usados en los estudios de crecimiento para depositar cantidades controladas de material sobre una superficie dada. En la Figura 1.5, se muestra una

representación esquemática del evaporador usado en los experimentos presentados en este trabajo doctoral. La parte exterior del evaporador está formada por dos tuberías por donde entra y sale agua de la camisa de refrigeración, lo cual permite que no se caliente innecesariamente la parte exterior del evaporador y sus alrededores. El evaporador también está equipado con un “*shuttle*” u obturador, el cual se usa para controlar con una mayor precisión la cantidad de material depositado sobre la muestra, bloqueando o desbloqueando el paso del material a evaporar. Las tuberías, el manipulador, el obturador y la camisa refrigeradora se construyeron en acero inoxidable del tipo 316L.

La parte interior del evaporador, que va ubicado dentro de la camisa refrigeradora, está formada por una cerámica que sirve como soporte de las conexiones eléctricas del evaporador. Sobre ella van montados 4 pines de W de 1.0 mm de diámetro, tres de ellos sirven de soporte para dos filamentos hechos con alambre de W de 0.127 mm de diámetro. El pin restante sirve de soporte de la cazoleta de evaporación donde se coloca el material que se desea evaporar (AlF_3 en este caso). Este pin también es usado para aplicar alta tensión a la cazoleta, de forma tal que se puedan alcanzar mayores temperaturas por bombardeo electrónico. La cazoleta lleva soldada una termocupla tipo K, la cual permite saber con precisión la temperatura a la cual está sometida el material a evaporar.

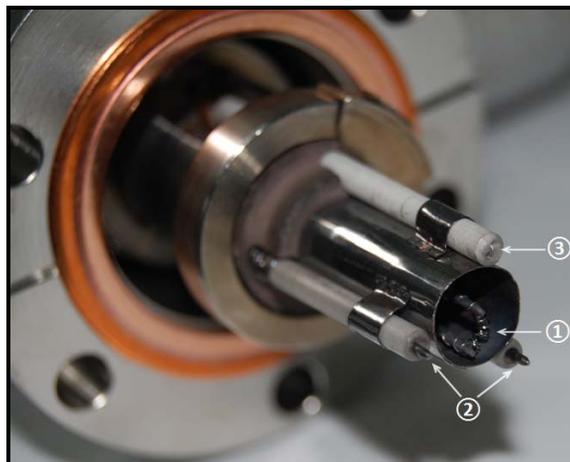


Figura 1.4: Fotografía del calentador de muestras, en la misma se observan (1) el filamento de $W-Th$, (2) los pines de alta tensión y (3) la termocupla de Chromel-Alumel.

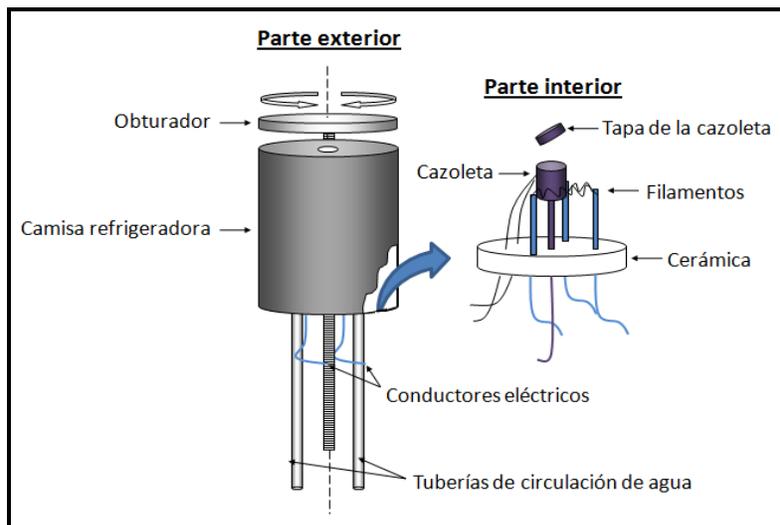


Figura 1.5: Esquema del evaporador instalado en nuestro sistema experimental.

Durante el funcionamiento del evaporador se hace circular agua por el circuito de refrigeración y simultáneamente se enciende uno de los dos filamentos disponibles, haciéndole circular una corriente de 2.3 A, mientras que la cazoleta es elevada a unos +300 V aproximadamente, de manera tal que los electrones emitidos termoiónicamente por los filamentos sean acelerados hacia ella, aumentando su temperatura por bombardeo electrónico, logrando la temperatura necesaria para sublimar el material que se encuentra en su interior. Durante las evaporaciones de fluoruro de aluminio desarrolladas en esta memoria, una vez alcanzada una temperatura de 775 - 825 K, dependiendo de la velocidad de evaporación deseada, se deja termalizar el evaporador alrededor de 10 minutos de manera tal de estabilizar el flujo de material evaporado. Una vez el evaporador estabilizado, se coloca la muestra en la posición de evaporación y se abre el obturador para empezar la deposición. Finalmente, una vez transcurrido el tiempo de evaporación, se cierra el obturador y se aleja la muestra de la posición de evaporación para evitar evaporaciones no deseadas, y/o deposición de impurezas provenientes del evaporador. Es importante mencionar, que para poder mantener las condiciones de limpieza y poder realizar deposiciones en el orden de las monocapas, es necesario que el evaporador y sus alrededores hayan sido correctamente “degasados”, antes de realizar cualquier tipo de deposición, para evitar así la deposición de impurezas no deseadas sobre la muestra.

1.2.1 Muestras de grafito tipo HOPG

El grafito pirolítico altamente orientado (*HOPG*, del inglés *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) es una forma relativamente nueva de carbono de alta pureza que provee a los microscopistas de una superficie atómicamente lisa. El *HOPG* está caracterizado por enlaces del tipo sp^2 en los cuales la longitud del enlace C-C es de aproximadamente 0.142 nm. Los planos del cristal están unidos por fuerzas débiles del tipo Van der Waals, lo cual facilita el deslizamiento de las capas del grafito, característico de ese material [13]. Estas fuerzas débiles de Van der Waals son las que posibilitan obtener una superficie atómicamente lisa, luego de realizar un simple clivaje de las capas más superficiales con cinta adhesiva.

Es bien sabido que el *HOPG* es químicamente inerte en condiciones ambientales [14,15], razón por la cual las muestras de *HOPG* usadas en esta memoria fueron preparadas mediante un simple clivaje con cinta adhesiva a presión atmosférica, e introducidas inmediatamente en la cámara de vacío sin necesidad de otro procedimiento de limpieza en UHV.

1.2.2 Muestras de Cu(100)

Para obtener una superficie de *Cu(100)* apropiada para experimentos STM, es decir libre de contaminantes y atómicamente plana, el procedimiento resulta más complicado que el mostrado para el *HOPG*. Dependiendo del grado de impurezas y rugosidad presente en la muestra, la preparación de la superficie de la misma suele realizarse en un proceso de dos etapas. La primera etapa, la cual se realiza solo si la muestra presenta un grado de rugosidad o contaminación superficial muy elevados (por lo general perceptibles a simple vista) se inicia mediante un pulido mecánico para posteriormente realizar un pulido electroquímico. Una vez terminada esta etapa se introduce la muestra en la pre-cámara de preparación para llevar a cabo la segunda etapa de limpieza en condiciones de UHV. En esta etapa se termina de limpiar la muestra a partir de ciclos de bombardeo iónico con gases nobles, generalmente Ar^+ , y posterior recocido a 900 K. Habitualmente las muestras se encuentran en condiciones de UHV, por lo cual solo es necesario realizar ciclos de bombardeo y calentamiento para obtener

una superficie atómicamente plana y con un grado de contaminantes inferior al límite de detección de técnicas como espectroscopia de electrones Auger (*AES* del inglés *Auger Electron Spectroscopy*) o espectroscopia de rayos X (*XPS*, del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). La muestra utilizada para realizar las experiencias descritas en esta memoria fue un monocristal de cobre con orientación (001), de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor, cortado con una precisión $\leq 1^\circ$ y pulido con una rugosidad menor a 0.03 μm .

1.2.2.1 Pulido mecánico

Básicamente, se le realiza este tipo de pulido a muestras con un alto grado de rugosidad y/o contaminación, apreciables a simple vista. Se empieza mediante un pulido grueso con lija de agua número 1200 (o incluso de un número de grano mayor si fuera necesario), a fin de eliminar las rayas que se observan a simple vista. Posteriormente se limpia la superficie con abundante agua destilada y alcohol, para eliminar granos del pulido que pudiesen quedar en la superficie. A continuación, se procede con un pulido fino con polvo de alúmina, ó pasta de diamante, de 30 μm disuelto en un aceite especial para pulido, describiendo un movimiento en forma de “ochos” sobre un tapiz de terciopelo. A medida que se dejan de observar las rayas del pulido anterior, se va disminuyendo paulatinamente el tamaño del grano de la alúmina, o pasta de diamante, hasta llegar a un tamaño de grano menor o igual a 0.3 μm . Al final de cada etapa se eliminan los granos del pulido que pudieran quedar adheridos a la muestra con abundante agua destilada y alcohol, y se cambia el paño de pulido a fin de no mezclar granos de diferentes tamaños. Una vez finalizado el pulido mecánico, es especialmente importante eliminar los restos de alúmina o pasta de diamante que pudieran haber quedado sobre la superficie de la muestra. Para ello, es limpiada con abundante agua destilada, y luego sumergida en etanol se realizan al menos dos baños de limpieza ultrasónica, cambiando el líquido al finalizar cada uno de los baños. Finalmente, la muestra se seca con nitrógeno antes de iniciar el pulido electroquímico.

1.2.2.2 Pulido electroquímico

Este tipo de pulido es más fino que el mecánico y busca eliminar rugosidades del orden de unas pocas decimas de micra, presentes en la superficie de las muestras. En la Figura 1.6 se muestra el montaje experimental usado en el LASUI para realizar este proceso. Para el caso del cobre, la muestra se sujeta cuidadosamente con un hilo de cobre limpio y se introduce como ánodo en una solución de 74% H_3PO_4 : 17% H_2O : 9% H_2SO_4 . Esta solución se encuentra en un envase de vidrio, junto con una chapa de cobre que hace las veces de cátodo en nuestra celda. Vale la pena destacar que tanto la chapa como el hilo de cobre utilizados para sujetar el monocristal, deben ser cuidadosamente lavados con alcohol y posteriormente con H_3PO_4 antes de ser ingresados en la solución. El ataque electroquímico se realiza aplicando una diferencia de potencial de 1.88 V de corriente continua, con el terminal positivo conectado al monocristal de cobre (ánodo) y el negativo a la chapa de cobre usada como cátodo. Conectando dos multímetros en serie se puede medir el voltaje y la corriente que circula por la celda. La corriente inicial depende del área de cobre sumergida en la solución, área superficial del hilo y monocristal, una corriente inicial típica en nuestro sistema estaba en el orden de los 300 mA. Esta corriente cae exponencialmente con el tiempo y luego de transcurridos 1-2 minutos suele llegar a valores de ≈ 15 mA.

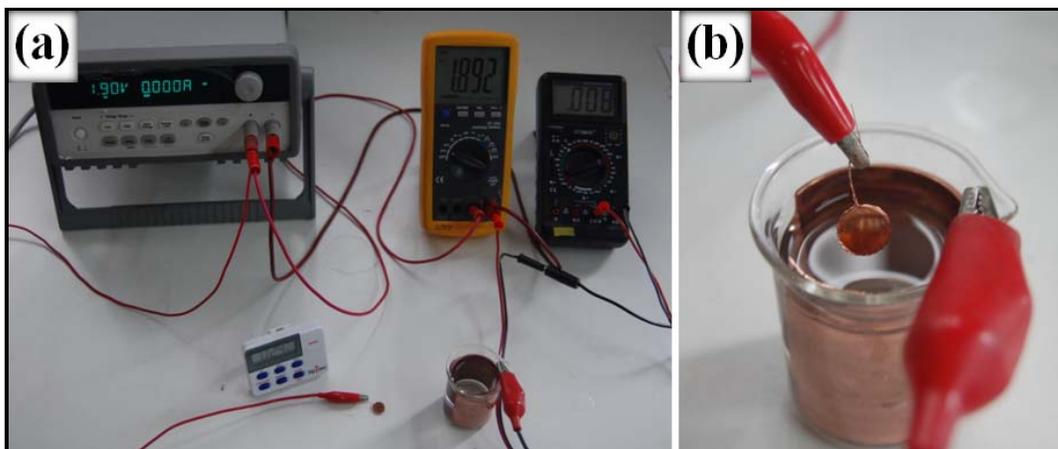


Figura 1.6: (a) Fotografía del montaje experimental para realizar pulidos electroquímicos; (b) Detalles de las conexiones sobre el monocristal y ánodo de cobre.

Una vez iniciado el pulido electroquímico debe moverse la muestra continuamente de arriba a abajo, de forma tal que se logren desprender las burbujas adsorbidas en la superficie. Al finalizar el pulido, se retira la muestra de la solución y se enjuaga con abundante agua destilada y posteriormente con etanol, para finalmente secarla con nitrógeno. Finalmente, se observa la muestra en un microscopio óptico usando un aumento de 50X, si la muestra no presenta rayas en la superficie el procedimiento ha concluido, de lo contrario resulta necesario repetir el procedimiento de limpieza desde el pulido mecánico, usualmente desde el pulido mecánico fino.

1.2.2.3 Limpieza en UHV (bombardeo y calentamiento)

Una vez que la muestra es ingresada en la pre-cámara y se encuentra en condiciones de UHV, se puede realizar el más fino de los procedimientos de limpiezas descritos en esta memoria, la limpieza por bombardeo y calentamiento. Este procedimiento, también conocido como IBA (del inglés, *Ion Bombardment and Annealing*), es usado desde los comienzos de la ciencia de superficies y es el método más empleado para limpieza de todo tipo de muestra en condiciones de UHV [16].

Cuando un proyectil atómico de algunos keV's de energía incide sobre un material, primero colisiona con los átomos superficiales y luego, a medida que continua hacia el interior del material, sufre sucesivas colisiones entregando energía a los átomos del blanco, los cuales a su vez pueden ser expulsados de sus posiciones de equilibrio y colisionar con otros átomos, generando así, una cascada de colisiones. La interacción de la cascada con la superficie provoca la emisión de átomos del sólido. La remoción de estos átomos producto del bombardeo iónico es mejor conocida como erosión iónica o “*sputtering*”.

La remoción de átomos del sólido producto del bombardeo iónico produce muchos defectos sobre la superficie de la muestra. Aunque en el caso del cobre, algunos de estos defectos desaparecen debido a la rápida auto-difusión a temperatura ambiente, la superficie luego del bombardeo queda con múltiples agujeros a escala atómica, tal como se muestra en la Figura 1.7(a). En este caso, aun cuando la superficie está limpia, la misma presenta muchos escalones que no suelen ser deseables para realizar

experimentos de crecimiento. Por ello, para obtener una superficie apropiada para los experimentos, se somete la muestra a un calentamiento luego del bombardeo. En general, se recomienda utilizar una temperatura cercana a las 2/3 partes de la temperatura de fusión del cristal ($T_f^{Cu} = 1358 \text{ K}$) [16]. En la Figura 1.7(b) se muestra la superficie del $Cu(100)$ luego de un tratamiento de limpieza realizado con bombardeo iónico de Ar^+ y calentamiento a 900 K en UHV.

Si bien es cierto que mientras mayor sea la temperatura de calentamiento mayor es la difusión de los átomos de cobre, lo cual permitiría una reconstrucción más rápida de la superficie, hay que tener en cuenta que a partir de 925 K se produce una importante segregación de azufre del volumen hacia la superficie, por lo cual existe un compromiso con la temperatura utilizada. Debe ser lo suficientemente alta como para obtener una superficie atómicamente plana de cobre, pero a su vez lo suficientemente baja para minimizar la segregación de azufre hacia la superficie. Una imagen típica de la superficie luego de un calentamiento excesivo en temperatura se muestra en la Figura 1.7(c), donde se observan múltiples puntos brillantes en los escalones de la muestra, los cuales son atribuidos a azufre segregado desde el interior del monocristal. Esta superficie, al igual que la mostrada en la Figura 1.7(a), tampoco es apropiada para realizar experimentos de crecimiento.

Para obtener una superficie limpia, con terrazas amplias y sin azufre, como se muestra en la Figura 1.7(b), fue necesario realizar ciclos de bombardeo iónico a

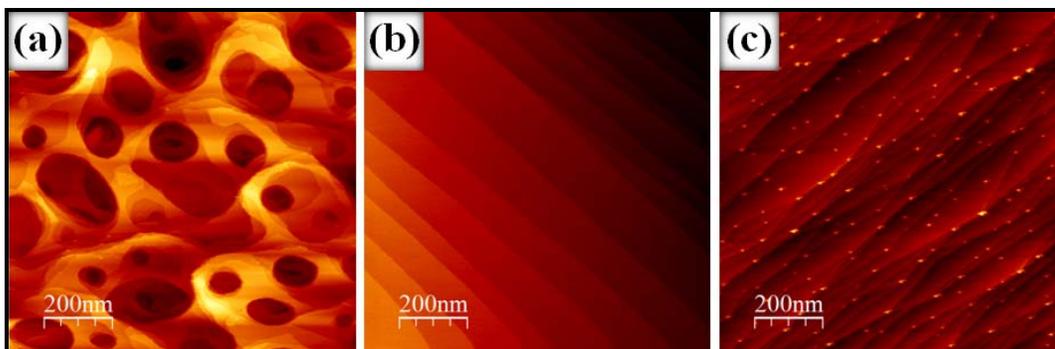


Figura 1.7: Imágenes STM ($1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$) que muestran superficies típicas de un monocristal de $Cu(100)$, para las cuales a la preparación: (a) le ha faltado calentamiento, (b) ha sido la adecuada, y (c) ha tenido un calentamiento excesivo, observándose mucho azufre en los escalones.

energías de 0.5-1.0 keV con una presión parcial de Ar^+ de 1×10^{-5} Torr por 10 min ($1.60 \mu A/cm^2$), y un calentamiento posterior de la muestra a unos 900 K por espacio de 5 minutos y a una presión igual o menor a 1×10^{-7} Torr. Para el bombardeo y calentamiento se usó el cañón de iones y calentador de muestras descrito en el apartado 1.2 de este capítulo.

1.3 Preparación de puntas

En los experimentos STM existen dos electrodos. Mientras que uno de ellos, la muestra, suele ser fácilmente controlable con las técnicas habituales de preparación, el otro electrodo, la punta, resulta mucho más difícil de controlar, a pesar de los esfuerzos realizados para ello. En los comienzos de la microscopía de efecto túnel, las puntas eran hechas simplemente afilando una varilla de tungsteno (W) con una lima de taller. Con el paso del tiempo se fueron desarrollando métodos más efectivos y reproducibles para prepararlas. Dependiendo del experimento que se quiera realizar se suelen usar puntas de distintos materiales, cada una de las cuales se prepara de una forma particular. Durante los experimentos realizados en este trabajo de tesis, se usaron puntas de platino-iridio ($Pt-Ir$) las cuales se preparan por medio de un corte mecánico con tijeras, y puntas de W las cuales fueron preparadas electroquímicamente para posteriormente ser bombardeadas con iones de Ar^+ y calentadas en condiciones de UHV.

En la Figura 1.8, se muestra una serie de micrografías de puntas STM obtenidas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM , del inglés *Scanning Electron Microscopy*), como parte de un esfuerzo hecho durante el desarrollo de esta tesis para lograr un método más efectivo y reproducible de preparar puntas STM. En la Figura 1.8(a) y 1.8(b), se muestran imágenes de una punta típica de $Pt-Ir$ cortada con tijera, y de una punta de W preparada electroquímicamente, respectivamente; así como también se muestran imágenes de puntas con algunos de los defectos más comúnmente encontrados en puntas STM, (c) formas muy irregulares que inducen vibraciones en las imágenes STM, (d) chocadas, (e) recubiertas con capas de óxidos o contaminantes que disminuyen la corriente túnel y (f) dentadas (con múltiples puntas).

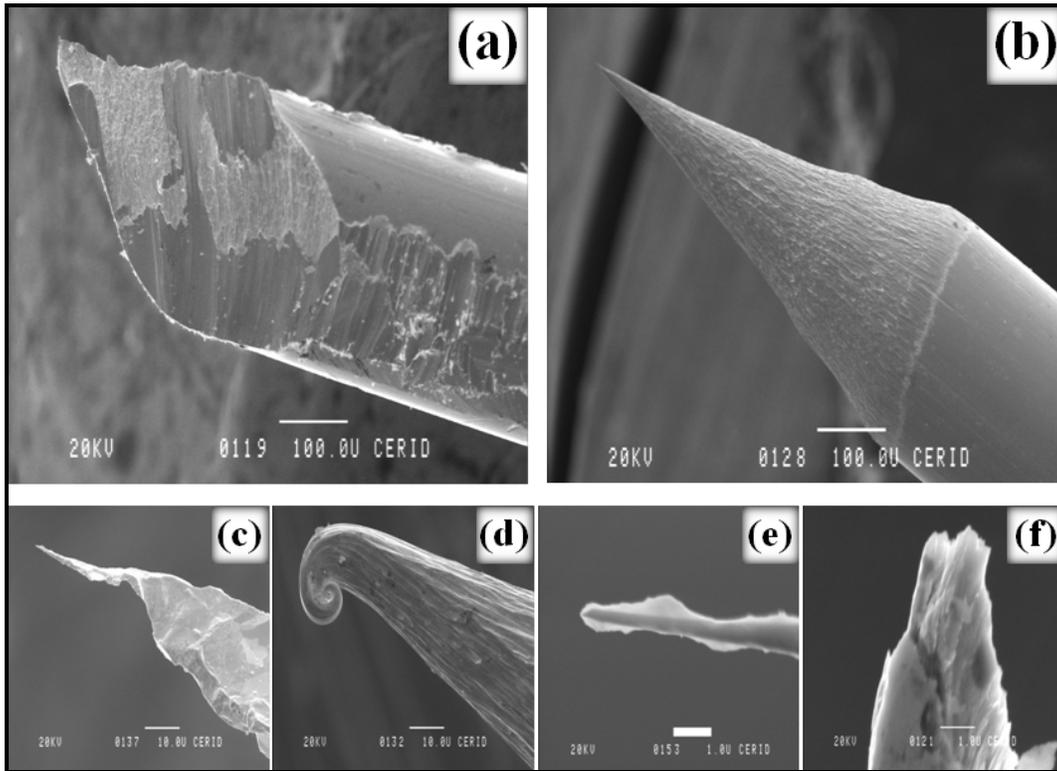


Figura 1.8: Puntas con las cuales típicamente se suelen obtener buenas imágenes STM: (a) cortada con tijera y (b) preparada electroquímicamente. Puntas con defectos típicos que suelen dificultar la obtención de buenas imágenes STM: (c) punta con formas irregulares; (d) punta chocada; (e) punta con capas gruesas de óxidos o contaminantes; (f) puntas dentadas.

Vale la pena destacar que durante el desarrollo de este trabajo de investigación, además de la caracterización de las puntas STM por medio de las imágenes de SEM, las puntas también fueron caracterizadas por microscopía óptica y por inspección a simple vista, entre otras técnicas. Al igual que lo reportado por diversos grupos de investigación, hallamos que un método efectivo para caracterizar puntas consiste en observarlas con un microscopio óptico con una ampliación de 100X, y realizar una pre-selección de puntas, descartando aquellas que presenten los defectos mostrados en las Figura 1.8(c)-1.8(f). Sin embargo, a partir de este simple método de pre-selección no es posible determinar a priori, cual punta servirá para obtener buenas imágenes STM. De cualquier manera hasta hoy en día probar las puntas en el STM, prueba “*in situ*”, sigue siendo el método más efectivo para determinar el estado de una punta.

1.3.1 Puntas de Pt-Ir

Es bien sabido, que materiales relativamente inertes como el *Pt-Ir*, resultan apropiados para la construcción de puntas STM para trabajar en condiciones atmosféricas, debido a que son menos propensos a generar capas de óxidos y contaminantes que impidan adquirir buenas imágenes STM, incluso luego de varias semanas de uso [17]. Otra ventaja de las puntas de *Pt-Ir*, es el hecho de que rutinariamente pueden obtenerse buenas puntas STM por medio de un simple corte mecánico con tijera. Sin embargo, la contraparte del uso de puntas cortadas con tijeras radica en que estas suelen presentar múltiples puntas, razón por la cual resultan recomendables solo para estudios sobre superficies muy planas [18]. Preparando las puntas de *Pt-Ir* electroquímicamente se suele evitar los problemas relacionados con las puntas cortadas a tijera, debido a su forma mucho más uniforme. Sin embargo, debido a la naturaleza inerte del platino, se necesitan procedimientos de ataque electroquímico muy largos, ó peligrosas soluciones químicas [17]. Procedimientos para producir puntas de *Pt-Ir* por ataque electroquímico, son descriptos por Roger *et al.* [17] y Sorensen *et al.* [18], entre otros.

Las puntas utilizadas en esta memoria, se obtuvieron a partir de un alambre de *Pt₈₀-Ir₂₀* de 0.250 mm de diámetro cortadas con tijera a un ángulo de 60° aproximadamente, por un procedimiento de corte y tirado de un solo movimiento, en el cual la primera parte del corte se produce por acción de la tijera y la parte final (donde estaría la punta STM) se corta por acción del tirado. De cada 5 puntas preparadas por este método suelen obtenerse 3 puntas con las cuales obtener imágenes con resolución atómica en grafito.

1.3.2 Puntas de W

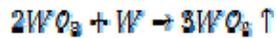
Las puntas de *W* usadas en los experimentos descriptos en este trabajo fueron preparadas electroquímicamente. A diferencia de las puntas de *Pt-Ir*, las puntas de *W* **no** son preparadas mediante un corte con tijera, debido a la dureza del material y a que suele astillarse luego de un corte mecánico. Uno de los grandes problemas de las puntas de *W*, es que las mismas suelen contaminarse durante el procedimiento electroquímico

de preparación. Los contaminantes típicos son: H_2O , CO , H_2 , O_2 , hidrocarburos, residuos de solución (KOH o $NaOH$), y óxido de tungsteno WO_3 [19]. Esos óxidos y contaminantes causan corrientes de efecto túnel inestables, lo cual puede originar choques entre la punta y la muestra con el subsecuente daño de la punta.

Para el ataque electroquímico de las puntas de W , se usó una solución 2 M de KOH como electrolito, donde se introduce una punta y un anillo, ambos de alambre de W de 0.250 mm de diámetro, a los cuales se les aplica una diferencia de potencial de 5 - 15 V de corriente alterna. Durante el ataque la corriente va disminuyendo con el tiempo debido a que la resistencia de la celda aumenta cuando el área del alambre en contacto con el electrolito va disminuyendo [19]. Eventualmente, el alambre de W se rompe, en nuestro sistema esto suele suceder luego de 5 minutos de ataque electroquímico, después de lo cual la punta se enjuaga con un chorro de agua destilada y otro de etanol, para posteriormente ser introducida en la pre-cámara de preparación.

Una vez que la punta de W se encuentra en condiciones de UHV, es recomendable quitar los óxidos y contaminantes que quedaron en su superficie, producto del ataque electroquímico. Diversos autores han propuesto diferentes y variados métodos para remover los óxidos y contaminantes de las puntas de W , sin embargo el método elegido para preparar puntas a lo largo de este trabajo ha sido el bombardeo con iones de Ar^+ y calentamiento en UHV. El sistema de calentamiento de puntas se encuentra en la cámara principal del equipo experimental. El mismo consiste de un filamento de tungsteno toreado ($W-Th$) de 0.150 mm de diámetro por el cual se hace circular una corriente, I_{fil} . Este filamento suele acercarse a 1mm aproximadamente del extremo de la punta a calentar, mediante una serie de manipuladores que permiten desplazamientos del mismo en X-Y-Z. Una vez que la punta se encuentra en posición de calentamiento, se aplica una diferencia de potencial de 1000 V entre esta y el filamento, provocando la emisión de electrones desde el filamento hacia la punta (corriente de emisión, I_{emi}). Debido al efecto campo, la mayor parte de la corriente de emisión se concentra en el extremo de la punta provocando el calentamiento local de la misma a

partir de lo cual el WO_3 presente en la punta reacciona con el W metálico, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Mientras que el WO_2 sublima a 1075 K, el W en cambio se funde a 3685 K, lo cual permite que durante el calentamiento el WO_2 sublime sin desafilarse la punta a temperaturas entre 1075 - 3685 K. En nuestro sistema calentamos las puntas durante 10 segundos usando una corriente de filamento (I_{fil}) de 3 A, y una diferencia de potencial entre punta y filamento de 1000 V. Este sistema permite alcanzar corrientes de emisión del orden de los 100 mA, lo que supone una potencia de calentamiento sobre la punta de 100 W.

Un procedimiento típico de preparación de puntas consiste en calentar la punta con una potencia de 100 W durante 10 segundos, como recién describimos, para posteriormente bombardearla con iones de 1 KeV a una presión parcial de 1×10^{-5} Torr de Ar por espacio de 10 minutos. Diversos autores han explicado el afilado de las puntas por bombardeo iónico a partir de un mecanismo de formación de “cuello” en la punta y posterior “decapitación” [19,20], mejor conocido como mecanismo de decapitación de Schiller [20]. En este mecanismo, se define el cuello como la zona donde ocurre un mayor desgaste en la punta debido al bombardeo iónico (Figura 1.9(a)), y la “decapitación” de la misma como el momento a partir del cual el extremo de la punta se desprende debido a la excesiva pérdida de material ocurrido en el cuello de la misma (ver Figura 1.9(c)). De acuerdo a Schiller *et al.* [20], la formación del “cuello” sucede debido a un “*sputtering*” preferencial a cierta distancia de la punta, este proceso sigue hasta que ocurre la “decapitación”. De continuar con el bombardeo, se produce la formación de un nuevo “cuello” en la punta, por lo cual para preparar una buena punta se debe detener el “*sputtering*” justo antes de que se forme el nuevo “cuello”. Evidentemente esto no puede ser controlado, por lo cual este proceso aleatoriamente produce buenas puntas sin “cuello” y otras, presumiblemente malas con “cuello”.

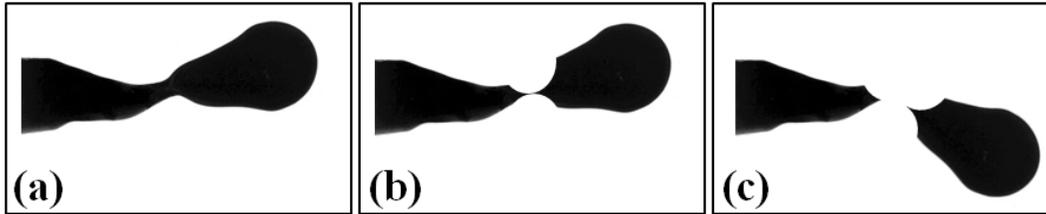


Figura 1.9: Esquema representativo del proceso de formación de cuello y decapitación de una punta por bombardeo iónico. (a) Etapa de formación del cuello; (b) etapa final antes de la decapitación; (c) decapitación.

1.4 El Microscopio de efecto túnel (STM).

El desarrollo del microscopio de efecto túnel tuvo un anticipo en 1971 a partir de los trabajos de Russel Young y colaboradores en el “National Bureau of Standards”, con la invención del llamado “topografíner” [21]. Este nuevo tipo de microscopio, consistía en una punta de emisión de campo unida a un trípode de piezoeléctricos, que permitían hacer un contorno tridimensional de la superficie, con una resolución vertical y horizontal de unos 3 y 400 nm, respectivamente. Sin embargo, no fue sino hasta principio de 1980 en los laboratorios de la IBM en Suiza, cuando Gerd Binnig y Heinrich Rohrer sustituyeron el fundamento físico del “topografíner” (emisión campo) por la corriente túnel que circula entre dos electrodos, creando así el microscopio de efecto túnel (STM)¹, el cual posee una resolución vertical y horizontal de 0.01 y 0.1 nm, respectivamente. Como se ha mencionado a lo largo de este trabajo doctoral, la técnica principal de nuestro sistema experimental es la microscopía de efecto túnel, siendo nuestro microscopio un STM del tipo “Beetle” [9]. La técnica básicamente consiste en una punta metálica que se aproxima a una superficie (muestra), que puede ser conductora, semiconductor ó incluso películas delgadas de materiales aislantes. Cuando la punta se encuentra a unos pocos nanómetros de la superficie y se aplica una pequeña diferencia de potencial entre punta y muestra, por efecto túnel pasan electrones de la punta a la muestra o viceversa. A partir de la corriente túnel que genera el paso de estos electrones es que se obtienen los mapas de corrientes que son llamados: imágenes túnel.

¹ La denominación STM es usada alternadamente en esta tesis para denotar “microscopio de efecto túnel” y “microscopía de efecto túnel”.

En la Figura 1.10(a), se muestra la foto de nuestro STM montado en la cámara principal en condiciones de UHV. En la Figura 1.10(b) se muestra una foto donde se observa en detalle el microscopio de efecto túnel fuera de la cámara. El cabezal del microscopio consta básicamente de 4 tubos cilíndricos de material piezoeléctrico fijados a la base del microscopio por uno de sus extremos. Los tres cilindros exteriores ubicados en una configuración triangular, cumplen la función de realizar el barrido XY durante la adquisición de imágenes STM, así como también sirven para aproximar, por rotación, la muestra a unos pocos nanómetros de la punta metálica. El cuarto piezoeléctrico, localizado en el centro, lleva pegado una cerámica en su extremo superior a través de la cual pasa un tubo de acero inoxidable de 0.38 mm de diámetro interno, donde va ubicada la punta del STM, y cumple la función de realizar el barrido Z durante la adquisición de imágenes STM. Los tres piezoeléctricos externos llevan pegadas en el extremo superior esferas metálicas sobre las que se apoya la muestra, ver Figura 1.10(b). A través de las mismas, se aplica el voltaje necesario para generar una diferencia de potencial entre la punta y la muestra (voltaje bias).

Los piezoeléctricos de nuestro STM poseen un diámetro externo de 3.2 mm y una altura de 11 mm aproximadamente, con ambas caras (interna y externa) recubiertas de una película metálica. El piezoeléctrico central, en el cual está ubicada la punta STM, está formado por un cilindro con un electrodo interior y uno exterior, a los cuales al aplicarle una diferencia de potencial se produce una contracción o dilatación del piezoeléctrico, logrando movimiento de la punta STM en la dirección normal a la superficie (dirección z). Por otro lado, los 3 piezoeléctricos exteriores tienen su cara exterior particionada en cuatro sectores longitudinales (+X,-X,+Y,-Y) cada uno de los cuales posee un electrodo de contacto. La cara interior no está sectorizada, por lo cual posee solo un electrodo de contacto que esta referenciado a tierra. Aplicando un voltaje anti-simétrico entre los pares opuestos de electrodos exteriores se comba el tubo produciendo el movimiento de la muestra en el plano de la superficie (plano xy). Es decir, cuando aplicamos un voltaje de +100 V al sector +X, también se aplica un voltaje de - 100 V, al electrodo -X ubicado al frente.

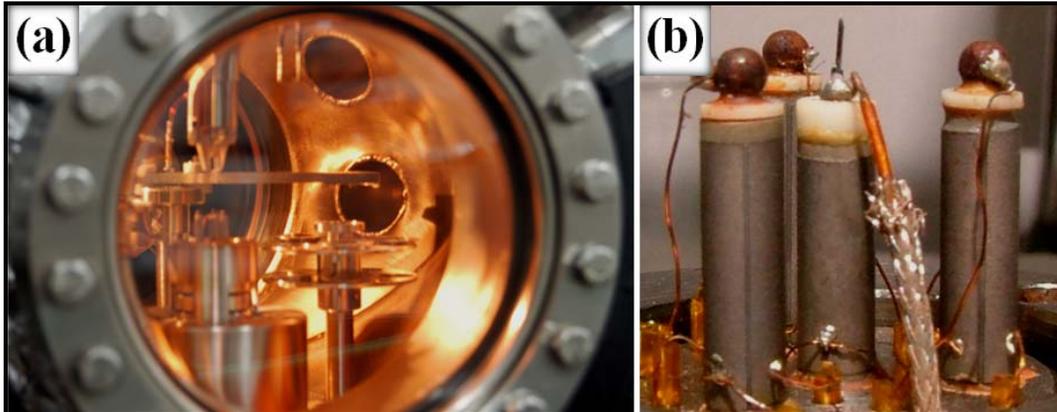


Figura 1.10: Fotografías del microscopio de efecto túnel, (a) dentro de la cámara principal en condiciones de UHV; (b) y al aire fuera de la misma.

El funcionamiento del STM se basa en la transferencia de electrones por efecto túnel originada cuando se aproxima una punta STM a una muestra conductora y se aplica una diferencia de potencial del orden de los voltios entre ellas. La punta suele aproximarse a una distancia del orden de 1 nm. Esta transferencia da lugar a una corriente conocida como corriente túnel, I_{Tun} , que depende exponencialmente de la distancia punta-muestra, y es del orden de los nanoamperios. Para amplificar esta señal, se hace pasar la I_{Tun} a través de un convertidor I/V donde la misma se convierte y amplifica, para finalmente hacerla pasar a través de un bucle de realimentación donde se compara con un valor prefijado. El bucle manda una señal proporcional a la diferencia entre el valor medido y el valor prefijado a la unidad de control del piezoeléctrico central, que mueve la punta en dirección “z” haciendo tender la corriente medida al valor prefijado. Una vez estabilizada la distancia punta-muestra se inicia el barrido lateral. La unidad de control, siguiendo las órdenes que le llegan del ordenador, mueve la punta en el plano “xy” a lo largo de líneas paralelas adyacentes hasta cubrir una región cuadrada de la muestra. El bucle de realimentación se encarga de mantener la corriente túnel constante en todo momento y los desplazamientos de la punta a lo largo del eje z se registran en el ordenador en función de la posición en el plano “xy”. Esta forma de operación del STM se conoce como modo de corriente constante, y los mapas $z(x,y)$ resultantes se denominan imágenes de topografía a corriente constante. Existe otra forma de adquirir imágenes STM, conocidas como modo de altura constante. En

este modo se mantiene fija la distancia punta-muestra y se registra la corriente túnel en función de la posición en el plano “xy”, a los mapas $I(x,y)$ resultantes se los denomina imágenes de corriente a altura constante. Ambos métodos tienen sus ventajas y desventajas. El modo de corriente constante fue el primero que se desarrolló históricamente y se utiliza mayoritariamente para superficies que no son atómicamente planas, ya que la punta se mueve en dirección “z”, pudiendo sortear obstáculos presente sobre la superficie de la muestra sin chocar con los mismos. Por otro lado, el modo de altura constante se caracteriza por una velocidad de barrido mucho mayor, y suele usarse para observar zonas atómicamente planas. Al trabajar con una velocidad de barrido mucho mayor, se reduce la deriva térmica que produce cambios bruscos de la longitud de los piezoeléctricos, y al no usarse el bucle de realimentación, los errores que pudieran derivar del mismo también son suprimidos.

Otro modo de operación del STM, y que deriva en la conocida técnica espectroscopia de efecto túnel (STS del inglés *Scanning Tunneling Spectroscopy*), es justamente el modo espectroscópico. En el modo STS básico se detiene el barrido lateral de la punta en una determinada posición, se desconecta el bucle de realimentación y se mide la corriente túnel mientras se varía el voltaje que se le aplica a la muestra entre dos valores determinados. A continuación se vuelve a activar el bucle de realimentación y se continúa con el barrido lateral en el modo de corriente constante. De esta forma se obtiene una imagen de corriente constante y una curva $I(V)$ en una posición (x,y) determinada. Generalmente en los experimentos de STS, en lugar de tomar una única curva $I(V)$ en un punto de una imagen de topografía, se toman varias curvas en una serie de puntos prefijados, formando una malla sobre la zona de barrido. Así, por cada imagen de topografía se toman una serie de curvas $I(V)$ repartidas a lo largo de la misma. Esto permite estudiar simultáneamente distintas zonas de esa imagen y promediar un gran número de curvas dentro de cada zona. Esta técnica se conoce como espectroscopia túnel por mapeo de corriente (CITS del inglés *Current Imaging Tunneling Spectroscopy*). Derivando las curvas $I(V)$ es posible obtener información acerca de la estructura electrónica o densidad de estados local (LDOS del inglés *Local Density Of State*).

Para aislar el STM de vibraciones mecánicas externas, durante las medidas la plataforma principal (que sujeta todo el sistema experimental) es soportada por seis bases de silicona, y para minimizar el ingreso de ruidos eléctricos y/o mecánicos en el sistema se desconectan todos los cables y conexiones del equipo (exceptuando las conexiones del STM y el cable de alimentación de la bomba iónica). Para adquirir y analizar los datos obtenidos con el STM presentados en este trabajo, se utilizó el programa de libre acceso WSxM [22].

1.5 Espectroscopia de electrones Auger (AES)

La espectroscopia de electrones Auger (AES, del inglés *Auger Electron Spectroscopy*) es una técnica ampliamente utilizada en el estudio de la composición química de superficies sólidas [23,24]. A pesar de que los fundamentos principales del proceso se conocen desde principios del siglo XX, su aplicación a problemas químicos no se desarrolló hasta la década de los '70, debido a la necesidad de contar con tecnologías de UHV para ello [25]. En la espectroscopia AES, la excitación de la muestra es producida por un haz de electrones y las partículas detectadas son también electrones (electrones Auger). El espectro adquirido es una gráfica del número de electrones en función de su energía cinética. Las principales características de esta técnica son la especificidad elemental y la sensibilidad a la superficie. La especificidad elemental deriva directamente de la dependencia de las energías de ligadura de los niveles internos del material con la especie atómica. La sensibilidad superficial, a las primeras capas atómicas (< 10 MC), es consecuencia del corto camino libre medio inelástico (λ) de los electrones en el sólido, el cual para las energías utilizadas en AES (5-2000 eV) cae dentro del rango de 10-30 Å. El camino libre medio inelástico se define como la distancia promedio que un electrón con una energía dada viaja entre dos colisiones inelásticas sucesivas y se vincula directamente con la profundidad de escape. La probabilidad de escape de los electrones $P(L)$ sin sufrir dispersión inelástica viene dada por: $P(L) = \exp(-L/\lambda)$, la cual produce un decaimiento exponencial de la señal Auger con la profundidad L . Por ello, sólo los electrones emitidos en las capas atómicas más externas pueden abandonar la superficie sin perder energía. Esta es la característica

fundamental que define a la espectroscopia de electrones Auger como una técnica de superficies. Otra característica importante de la técnica AES es su capacidad de detectar todos los elementos de la tabla periódica, exceptuando el *H* y *He*.

1.6 Difracción de electrones de baja energía (LEED)

La difracción de electrones de baja energía (*LEED* del inglés *Low Energy Electron Diffraction*) funciona dirigiendo un haz de electrones contra la muestra y colectando los electrones que salen de ella en una pantalla fosforescente. Para hacer LEED se usa un haz incidente con una energía entre 50 y 500 eV. En este rango de energía la longitud de onda de los electrones es comparable con la distancia interatómica en los sólidos y, por otra parte, su recorrido libre medio en la muestra es de unas pocas capas atómicas [26]. Aplicando el principio de Huygens, los átomos de las primeras capas de la muestra deben actuar como re-emisores de electrones al ser alcanzados por el haz incidente. La interferencia entre los electrones re-emitidos por estos átomos es constructiva únicamente a lo largo de las direcciones en las que la diferencia de camino recorrido corresponde a un número entero de longitudes de onda. Por lo tanto, los electrones re-emitidos salen de la muestra únicamente en estas direcciones bien definidas formando un patrón de difracción, conocido como el patrón LEED. El patrón LEED se proyecta en la pantalla de fósforo luego de pasar por un sistema de rejillas. La primera rejilla se encuentra a un voltaje negativo ligeramente inferior al de aceleración del haz incidente, para de esta forma filtrar los electrones que hayan sufrido procesos inelásticos. Este filtrado es necesario porque los electrones inelásticos, que constituyen aproximadamente el 99% de los electrones reflejados en la muestra [26], pierden la coherencia y no contribuyen al patrón de difracción. A continuación se aplica un voltaje positivo en la pantalla de fósforo para que los electrones que han pasado el filtro anterior se aceleren e impacten contra ella generando una fosforescencia visible. Esta fosforescencia permite ver el patrón LEED directamente en la pantalla. En el caso general de la difracción en una red tridimensional la condición de interferencia constructiva es la condición de Von Laue,

que dice que el cambio en el vector de onda del haz incidente debe ser un vector de la red recíproca:

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}$$

Donde \vec{k}_f y \vec{k}_i son los vectores de onda inicial y final, y \vec{G} es un vector de la red recíproca. En el caso particular del experimento de LEED hay que tener en cuenta además que el vector de onda incidente es normal al plano de la superficie y que, debido al bajo recorrido libre medio de los electrones incidentes en la muestra, la mayor contribución al patrón de difracción proviene de la capa atómica superficial. Debido a estos dos factores, el patrón LEED es una imagen de la red recíproca de la superficie de la muestra [26].

1.7 Dispersión de átomos neutros con energías térmicas (TEAS)

La difracción de átomos de *He* fue descubierta poco después de las primeras observaciones de difracción de electrones. Sin embargo, el desarrollo de la difracción y dispersión de *He* como técnica de caracterización superficial tuvo que esperar hasta los 70's. El impulso principal para el desarrollo de esta técnica vino de la aparición de las fuentes supersónicas, las cuales aumentan la intensidad y monocromaticidad del haz de átomos neutros en varios órdenes de magnitud.

Una característica importante de la dispersión de átomos neutros con energías térmicas (*TEAS*, del inglés *Thermal Energy Atom Scattering*), lo cual la hace especialmente adecuada para estudios de crecimientos, es su casi nula profundidad de penetración. Esto es debido a la baja energía de los átomos incidentes, típicamente en el rango de 20-100 meV. Los átomos de *He* son los más frecuentemente usados, debido a que son químicamente inertes, no forman moléculas y tienen una masa pequeña.

El potencial de interacción de un átomo de *He* acercándose a una superficie tiene una parte atractiva (repulsiva) cuando el átomo de *He* está muy lejos (cerca) de la superficie, tal cual se puede ver en la Figura 1.11. La parte atractiva se debe a una interacción dipolo-dipolo, debido a fluctuaciones cuánticas en la distribución de densidades de cargas, mientras que la parte repulsiva es causada por el solapamiento de

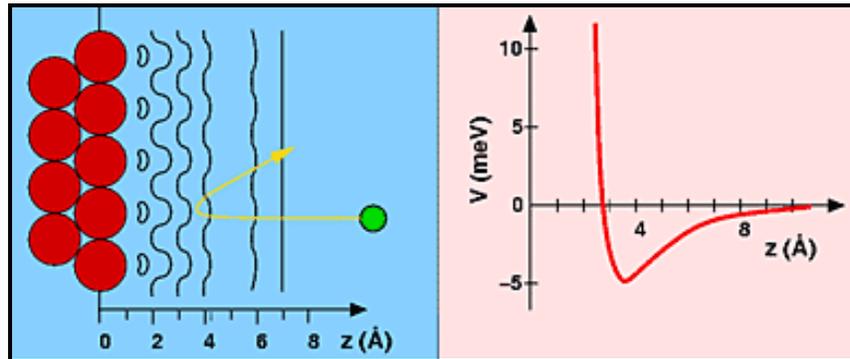


Figura 1.11: Representación esquemática de un átomo de *He* aproximándose a una superficie y su respectiva curva de potencial.

las nubes electrónicas del átomo de *He* y los electrones más externos de la superficie. El punto de inflexión de los átomos de *He* se encuentra a 3-4 Å de los núcleos atómicos de la superficie.

La presencia de un adsorbato ó defecto modifica fuertemente el potencial de interacción. En primer lugar, la distribución de carga es alterada, dando lugar a cambios en la parte repulsiva del potencial. Pero también la parte positiva es modificada, por las fuerzas de dispersión. Estas fuerzas son de largo alcance, y por lo tanto dominan la contribución de dispersión difusa, especialmente a concentraciones muy bajas de defectos. Todas esas características hacen a TEAS una técnica muy adecuada para el estudio de fenómenos atómicos en las superficies, tales como difusión y crecimiento.

La gran sensibilidad de los experimentos TEAS para detectar cambios en las superficies, se basa en el concepto de sección eficaz de dispersión difusa. La sección eficaz de dispersión difusa Σ , se define como el área total en la cual el haz de *He no* es difractado (dispersado) especularmente, producto de alguna distorsión en el perfil de densidad electrónica superficial, habitualmente asociada a la presencia de defectos (escalones atómicos, vacancia, etc...) ó impurezas. Por ejemplo, si se tiene una zona de la superficie perfectamente plana y libre de defectos, durante un experimento TEAS los átomos de *He* dispersados en esa región se dirigirán directamente hacia el detector, y contribuirán a aumentar la intensidad del haz de *He* difractado especularmente. Ahora,

si sobre esta superficie se encuentra un ad-átomo rompiendo la periodicidad de la misma, los átomos de *He* dispersados en esa región se dirigirán fuera de donde se encuentra ubicado el detector, sumándose así a la intensidad del fondo difuso. Esto se muestra esquemáticamente en la Figura 1.12, donde se observa que solo los átomos dispersados lejos del ad-átomo que perturba la periodicidad de la superficie, zona sombreada, contribuyen a la intensidad especular medida en un experimento TEAS.

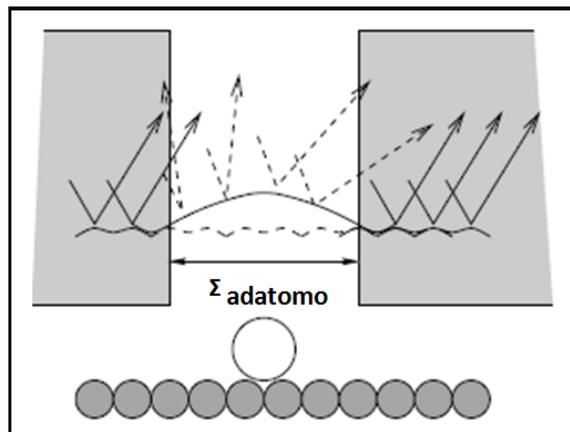


Figura 1.12: Representación esquemática de la sección transversal de dispersión difusa Σ , de un adátomo adsorbido en una superficie. Solo los átomos de *He* dispersados en la zona sombreada alcanzan el detector y contribuyen a la intensidad especular medida en un experimento TEAS.

Capítulo 2 *Formación de superestructuras en grafito*

2.1 Introducción

En la era de los materiales grafiticos (nanotubos, fullerenos, grafeno, grafano, etc...) el estudio de superestructuras formadas sobre superficies de grafito, resultan de gran interés para investigadores y tecnólogos en general. El interés despertado por estas superestructuras radica en parte a que una mejor comprensión de las mismas ayudara a lograr un mayor entendimiento de la correlación existente entre la estructura electrónica y el re-arreglo atómico del grafito, que a su vez puede ser de gran ayuda para predecir y entender las propiedades de materiales con futuras aplicaciones tecnológicas [27].

Desde los inicios de la microscopia de efecto túnel, el grafito ha sido una de las superficies más estudiadas por esta técnica. Sin embargo, a pesar de los múltiples estudios realizados, hoy en día existen una serie de fenómenos que suceden en su superficie los cuales no han sido comprendidos aún. En particular, uno de estos fenómenos son las denominadas superestructuras (SS). Reportadas por primera vez en los 80's, las SS observadas sobre la superficie del grafito han sido estudiadas en las tres últimas décadas por varios grupos y bajo múltiples condiciones. La mayoría de las superestructuras reportadas pueden ser explicadas por un patrón de rotación Moiré, el cual se produce por la rotación de la capa superficial del grafito respecto de las capas que se encuentran inmediatamente por debajo de esta, como ha sido verificado por varios grupos de manera experimental. Un patrón Moiré es una red, formada por el solapamiento de dos redes rotadas entre sí, cuya periodicidad es mayor que las correspondientes a las redes que la forman. El tamaño de la superestructura formada depende del ángulo de rotación entre las redes interactuantes.

A pesar que la hipótesis de un patrón de rotación Moiré explica muchas de las SS reportadas, existen algunas que no pueden ser entendidas con esta hipótesis. Entre estas SS, una de las más frecuentemente reportada es la denominada: $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, donde $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ indica una superestructura con una celda unidad $\sqrt{3}$ veces más grande que la correspondiente al grafito, es decir una SS de 0.425 nm. Por otro lado, $R30^\circ$ es la

rotación de la superestructura respecto a la red subyacente de grafito. Esta superestructura decae en intensidad gradualmente, hasta desaparecer por completo a unos 2-5 nm de su origen.

Recientemente, Diaye y colaboradores [28] publicaron un trabajo en el cual se evidencia la importancia del estudio de las SS en la tecnología de materiales. En dicho trabajo, Diaye [28] reporta el uso de las SS como patrones de crecimiento a partir de los cuales se han obtenido arreglos periódicos de “clusters” de *Ir* sobre una superficie atómicamente lisa de grafeno crecida sobre *Ir*(111) [28,29]. Los arreglos regulares de “clusters” de *Ir*, o de cualquier otro material, son en general preferibles a los arreglos aleatorios, debido a que la naturaleza idéntica de cada “clusters” (Ej.: distancia a primeros vecinos, por nombrar uno) produce entre otras ventajas, una respuesta uniforme a estímulos externos producto de un orden de largo alcance. Y es justamente esto, uno de los principales retos actuales de la nanotecnología. Al avanzar en el entendimiento de las SS se logra una mejor interpretación de las imágenes STM, además la observación de superestructuras pone de manifiesto la capacidad que tiene el STM para identificar defectos que se encuentran debajo de la superficie [30].

En este capítulo se estudiarán los conceptos básicos de las principales SS observadas en *HOPG*. Se mostrarán resultados experimentales que validan estudios ya reportados, y se presentarán otros nuevos como aporte al conocimiento de las SS. Además, se propone un nuevo mecanismo que explica de una manera simple la formación de una de las SS del grafito más comúnmente reportadas.

2.2 Superestructuras en Grafito tipo HOPG

El grafito pirolítico altamente orientado (*HOPG*) es una forma de carbono de alta pureza que provee a los microscopistas de una superficie atómicamente lisa y relativamente inerte, de forma simple y rutinaria. El procedimiento más comúnmente usado para preparar la superficie de grafito, consiste en colocar una cinta adhesiva sobre la superficie, presionarla de manera que se adhiera a la misma, para finalmente retirarla, tal cual como se muestra en la Figura 2.1(a). Esta superficie recién exfoliada es lo que suele usarse como sustrato para experimentos STM. En la Figura 2.1(b) se observa una

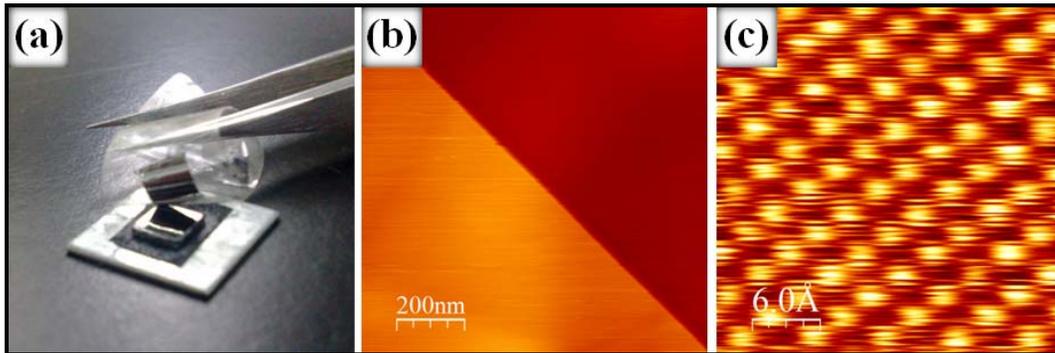


Figura 2.1: (a) Fotografía de una muestra de grafito tipo *HOPG* (4 cm × 4 cm) durante el exfoliado con cinta adhesiva. Imágenes STM de la superficie de dicha muestra, (b) (1000 nm × 1000 nm) donde se observa un escalón monoatómico; (c) (3 nm × 3 nm) con resolución atómica

imagen STM típica de la superficie de grafito, en la cual se observa un escalón monoatómico cruzando en diagonal la imagen y dos amplias terrazas (una a cada lado del escalón). Estas terrazas resultan ideales para realizar estudios de deposición dado el área de las mismas. Debido al comportamiento inerte del grafito ésta superficie puede ser usada por varias horas sin observarse ningún tipo de contaminantes en las imágenes STM de la superficie, incluso en condiciones atmosféricas. En la Figura 2.1(c) se muestra una imagen con resolución atómica del *HOPG*, en la cual se observa la estructura triangular, “normalmente” observada en imágenes STM de grafito.

El *HOPG* está formado por capas de átomos de carbono con enlaces del tipo sp^2 , en los cuales la longitud del enlace $C-C$ es de aproximadamente 0.142 nm. Las capas de grafito están unidas por fuerzas débiles del tipo Van der Waals, lo cual facilita el deslizamiento característico de sus capas, como se observa durante el procedimiento de exfoliado [13]. Los átomos que conforman la estructura hexagonal del grafito son de 2 tipos, α y β , y están representados como esferas blancas (átomos α) y rojas (átomos β) en la Figura 2.2. Mientras que los átomos α se ubican justo encima de los átomos de la capa subyacente, los átomos β lo hacen encima de los sitios vacíos de la misma, ver Figura 2.2(b). Debido a su ubicación, los átomos β poseen una mayor densidad local de estados (LDOS) cerca del nivel de Fermi, siendo por ello más fáciles de detectar con STM [13]. Por este motivo, las imágenes STM del *HOPG* con resolución atómica usualmente reportadas, están formadas solo por los átomos β , lo cual origina una estructura triangular ó hexagonal centrada con un parámetro de red $\sqrt{3}$ veces mayor a la

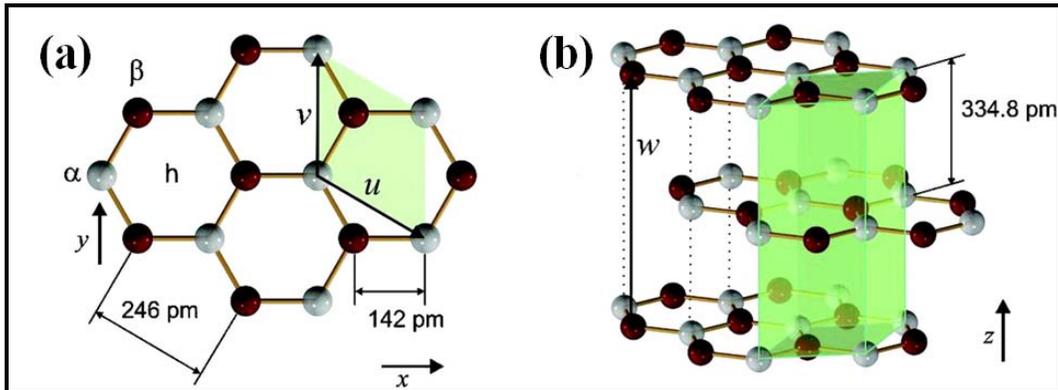


Figura 2.2: Estructura cristalina del grafito. La celda unidad se muestra sombreada en verde. (a) Vista aérea de la estructura. La red hexagonal está definida por dos vectores “ u ” y “ v ” en el plano XY con una longitud de 0.246nm y un ángulo de 120° formando una red de anillos hexagonales. La red básica consiste de dos átomos de carbono α (blancos) y β (rojos) a una distancia de 0.142nm. (b) Vista en perspectiva, mostrando la estructura laminar del grafito. Mientras los átomos α (blancos) están directamente encima de otro átomo α de la capa subyacente, a una distancia de 0.335 nm; los átomos β (rojos) están sobre un sitio vacío de la capa subyacente. El vector “ w ” es paralelo al eje Z y mide 0.669 nm. Imagen cortesía de *Hembacher et al., Proc. Natl. Acad. Sci. 100 12539 (2003)*.

longitud de un enlace C-C, generando así una celda unidad con un parámetro red de 0.246 nm. Por esta razón, generalmente las imágenes STM en vez de mostrar los átomos formando una estructura hexagonal de periodicidad 0.142 nm, como la formada en la Figura 2.2(a), muestran una estructura triangular de periodicidad 0.246 nm con un átomo en el centro (Figura 2.1(c)), tal cual como el arreglo que se vería si solamente se consideran las esferas rojas (átomos β) de la Figura 2.2(a).

A pesar que las imágenes STM de *HOPG* suelen ser como las mostradas en la Figura 2.1(c), en varios experimentos se han reportado imágenes STM que muestran estructuras con un parámetro de red mayor al que correspondería a la separación entre dos átomos β , las cuales han sido denominadas superestructuras (SS) [13,31,32]. Estas SS fueron reportadas por primera vez en los 80’s, y pueden dividirse de acuerdo a su origen en dos tipos, SS Moiré y $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$.

2.2.1 Superestructuras del tipo Moiré

La interpretación usualmente aceptada para explicar la mayoría de las SS observadas en grafito, es la reportada por Kuwabara y colaboradores [31], la cual ha sido fundamentada en la hipótesis de un patrón Moiré resultante del solapamiento de dos capas de grafito rotadas entre sí, tal como se muestra en la Figura 2.3. Según la

hipótesis Moiré, la periodicidad D de la superestructura hexagonal está relacionada con el ángulo de rotación θ entre las dos capas últimas del *HOPG*, según la siguiente expresión:

$$D = \frac{d}{2 \sin(\theta/2)} \quad (2.1)$$

donde “ d ”, para el grafito, es la distancia de separación entre dos átomos β (es decir $d = 0.246$ nm). La orientación del patrón Moiré respecto al arreglo atómico de la última capa, viene dada por el ángulo Φ , y está relacionada con el ángulo de rotación θ mediante la expresión:

$$\Phi = 30^\circ - \theta/2 \quad (2.2)$$

Como se había mencionado antes, los átomos que conforman la última capa del grafito son de 2 tipos, α y β . Mientras que los átomos α se ubican justo encima de los átomos de la capa subyacente, los átomos β lo hacen encima de los sitios vacíos de dicha capa, debido a ello, los átomos β poseen una mayor densidad local de estados (LDOS) cerca del nivel de Fermi. Esto es así siempre que las capas de grafito estén apiladas en su forma más usual, *ABAB...*, ya que cuando la última capa del grafito esta rotada respecto a las otras, apilamiento *CABAB...*, (siendo “*C*” la capa rotada), la situación se vuelve un poco más compleja. Luego de una rotación, los átomos de la última capa pueden estar ubicados encima de los sitios vacíos de la capa subyacente, encima de otro átomo, o en cualquier otro lugar entre medio. Xhie y colaboradores [33], supusieron que si un átomo de la última capa está ubicado encima de un sitio vacío de la capa subyacente, este átomo debería mostrar un máximo de intensidad en las imágenes STM tal cual como lo hace los átomos β en una red de grafito con apilamiento normal. Análogamente, un átomo de la última capa ubicado encima de un átomo α debería mostrar una intensidad menor que los átomos ubicado sobre sitios vacíos, mientras que los átomos ubicados sobre un átomo β deberían mostrar una intensidad aún menor en las imágenes STM. Con esta suposición en mente, Xhie y colaboradores [33], propusieron tres zonas con distinta LDOS en una superestructura del tipo Moiré, “*M-h-site*”, “*M- α -site*” y “*M- β -site*”, como notación para la zona vacía, α y β , respectivamente, tal cual como se muestra en la Figura 2.3. En la zona “*M-h-site*”, los átomos de la última

capa están ubicados sobre algún átomo de la capa subyacente lo cual origina que esta zona posea la menor LDOS de las tres zonas. En la zona “M- α -site” (“M- β -site”) los átomos de la última capa están ubicados sobre sitios vacíos o sitios β (α). Las zonas “M- β -site” del patrón Moiré aparecerán como las zonas más brillantes en las imágenes STM, debido a que los átomos están ubicados encima de vacíos o átomos α de la capa subyacente, lo cual le proporcionará a ésta zona una mayor LDOS. De la misma manera, la zona “M- α -site” tendrá un brillo intermedio y la zona “M- h -site” la más oscura en las imágenes STM.

Las SS del tipo Moiré sobre superficies de grafito pueden generarse mediante la inmersión en soluciones acuosas [34], solventes inorgánicos [35], por deposición de átomos metálicos [33], o durante el procedimiento rutinario de preparación del grafito por clivado con cinta adhesiva [36], entre otras. Sin embargo, estas SS también pueden ser generadas por los esfuerzos de corte originados por la punta del STM durante el escaneo de una superficie de grafito [37]. Recientemente, Bernhardt y colaboradores [37] lograron manipular láminas de grafito de hasta una monocapa de espesor con la punta del STM y adquirir imágenes “*in situ*” del proceso de manipulación.

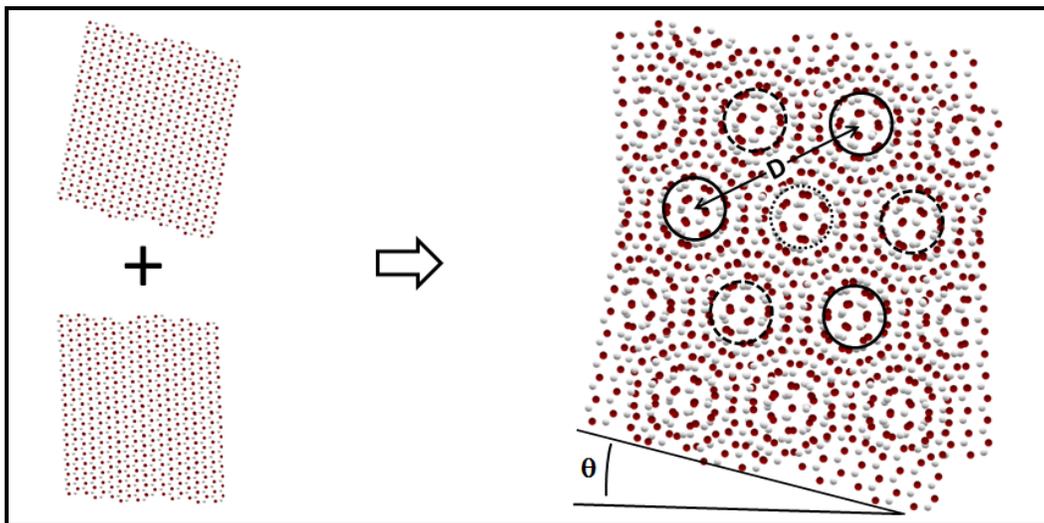


Figura 2.3: Representación esquemática de un patrón de interferencia Moiré. Cuando dos estructuras rotadas un ángulo θ entre sí se superponen, se genera una superestructura de periodicidad “D”, en la cual se pueden distinguir 3 zonas: “M- h -site”(círculo de línea de puntos), “M- α -site” (círculo con línea de rayas) y “M- β -site”(círculos con línea llena), como notación para las zona hueco (menor intensidad en las imágenes STM), α (intensidad intermedia) y β (mayor intensidad), respectivamente.

En uno de los estudios sobre grafito realizados para esta tesis doctoral, en el cual se había evaporado fluoruro de aluminio (AlF_3), se encontró un escalón monoatómico ideal para intentar una manipulación con la punta del microscopio, tal cual lo habían reportado Bernhardt y colaboradores [37]. Para ello se aumentó la interacción punta-muestra, como ha sido sugerido por diversos estudios [38,39], adquiriendo imágenes a bajo voltaje y alta corriente túnel, 5 mV y 2 nA respectivamente. Dichas imágenes se presentan en la Figura 2.4.

En la Figura 2.4(a) se muestra una imagen STM de la superficie de grafito luego de haberle evaporado AlF_3 . En dicha figura, pueden observarse múltiples montículos, los cuales son presumiblemente “clusters” de AlF_3 originados durante la deposición. Atravesando verticalmente la imagen se observa un escalón monoatómico con varios pliegues en su borde, uno de los cuales es indicado con un círculo rojo. En la Figura 2.4(b) se muestra una imagen STM de la misma zona, luego de haber realizado un escaneo a bajo voltaje y alta corriente (5 mV, 2 nA), de manera tal de aumentar la interacción punta-muestra para originar un cambio en la superficie. Además, se observa como el escalón que inicialmente estaba vertical en la imagen, ahora se encuentra rotado unos 61.9° respecto a su posición original. Como una guía para el ojo, en la Figura 2.4(a) y 2.4(b) se marco con un círculo rojo un pliegue del grafito en el escalón para hacer más fácil la comparación entre las dos imágenes. En la Figura 2.4(c) se muestra una imagen ampliada de la Figura 2.4(b) en la cual se observa claramente la superestructura formada en las proximidades del defecto marcado con el círculo rojo en las dos imágenes anteriores.

En el inserto de la Figura 2.4(c) se muestra un perfil realizado sobre la superestructura generada, a partir del cual se observa que la periodicidad de la superestructura es de 7.42 nm, es decir aproximadamente 30 veces más grande que la separación entre dos átomos β (0.246 nm). A partir de la ecuación (3.1), se obtiene un ángulo de rotación entre las capas de:

$$\theta = 2 \cdot \arcsen(d/2D) = 1.9^\circ$$

Dado que la estructura hexagonal tiene 60° de simetría, una rotación de 1.9° es equivalente a una rotación de 61.9° . Por lo tanto, según la hipótesis Moiré, las capas

están rotadas entre sí un ángulo de 61.9° . De la comparación entre las Figura 2.4(a) y 2.4 (b), se puede verificar que la rotación de la lámina de grafito respecto a su posición original es de 61.9° , lo cual se encuentra en excelente acuerdo con lo predicho por la hipótesis Moiré. Este análisis permite verificar que esta superestructura puede ser explicada mediante un patrón de interferencia Moiré, además de ejemplificar de manera sencilla y convincente la hipótesis Moiré para el grafito.

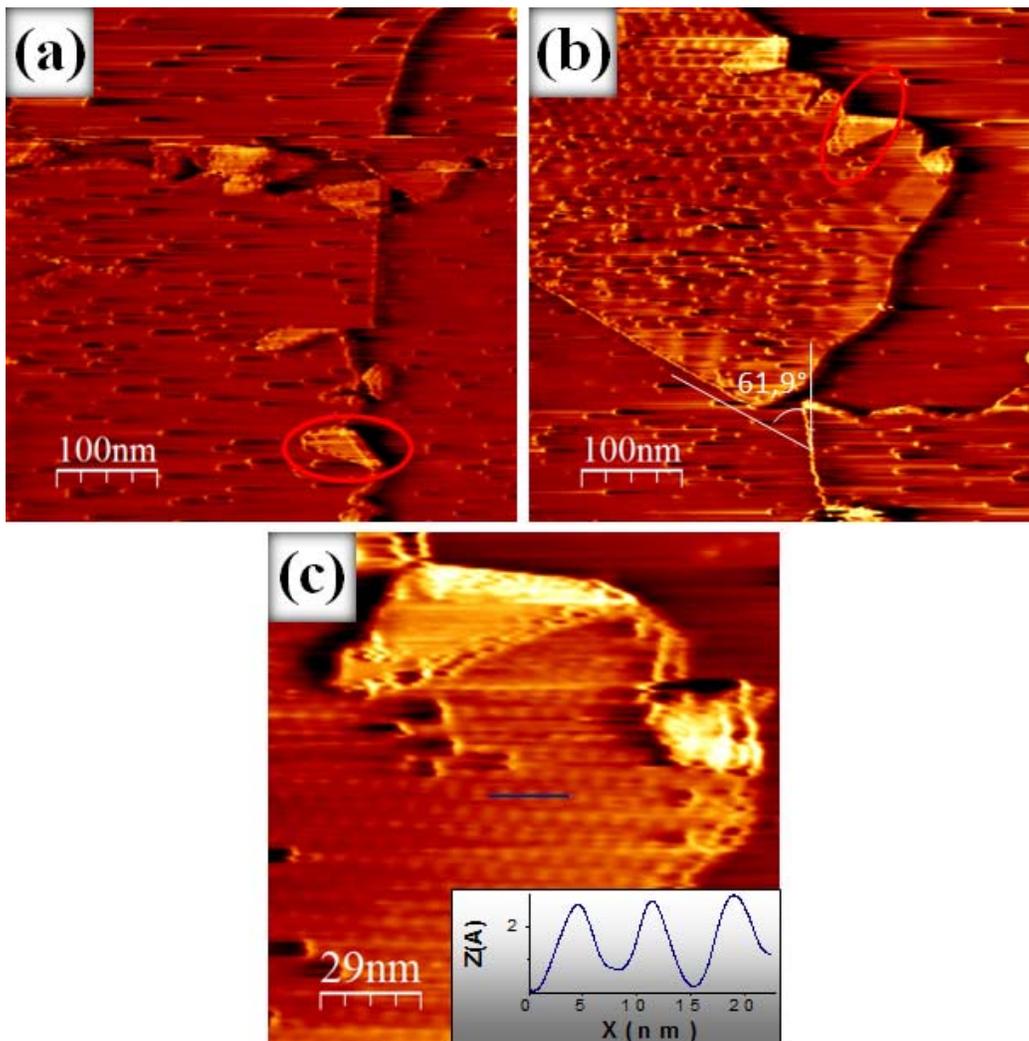


Figura 2.4: Manipulación de una lamina de grafito con la punta del STM. (a) Imagen STM ($500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$) de la superficie de grafito luego de la deposición de AlF_3 . (b) Imagen STM ($500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$) del escalón mostrado en (a) luego de ser manipulado con la punta. En (a) y (b) se indica con un círculo rojo una zona del grafito que sirve de guía visual para comparar ambas imágenes. (c) Imagen STM ($150 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$), donde se muestra un acercamiento de la superestructura Moiré formada. En el inserto, se muestra la grafica del perfil marcado en la imagen. Imágenes adquiridas a $V_B=5 \text{ mV}$ y $I_T=2 \text{ nA}$.

2.2.2 Superestructuras del tipo $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$

A pesar de que la hipótesis Moiré consigue explicar muchas de las SS observadas experimentalmente, existen algunas que no pueden ser explicadas bajo esta hipótesis. Entre éstas, la más frecuentemente reportada para el *HOPG* es la superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, donde $\sqrt{3}$ es el factor por el cual hay que multiplicar la distancia normal entre átomos β (0.246 nm), para obtener la periodicidad de la superestructura, y $R30^\circ$ es la rotación de la misma respecto a la red subyacente. La principal razón por la cual este tipo de SS no puede ser explicada por un patrón de interferencia Moiré, se debe a que según la hipótesis Moiré para una red hexagonal, una orientación del patrón respecto al arreglo atómico de la última capa igual a $\Phi = 30^\circ$, implica un ángulo de rotación entre la capa superior y la capa subyacente de $\theta = 0^\circ$, ver ecuación 2.2. Y, según la hipótesis Moiré, si no existe rotación entre capas ($\theta = 0^\circ$) no debería generarse ningún tipo de SS.

Las superestructuras del tipo $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ fueron reportadas por primera vez en 1988 por Rabe y colaboradores [40], quienes observaron este tipo de SS estudiando las proximidades de defectos puntuales y escalones en *HOPG*. Mizes y Foster [41], sugirieron que dichas SS son el resultado de una interferencia entre las ondas normales del electrón y las ondas dispersadas por partículas metálicas. Esta presunción fue utilizada por Shedd y Russell [32], quienes introduciendo un modelo de interferencia simplificado en el cual la orientación de los sitios de dispersión es ignorada, y sólo los efectos de interferencia entre funciones de onda permitidas es considerado, lograron simular dos de las SS electrónicas más usualmente observadas, la superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, y su inversa, la tipo panal de abeja ó “*honeycomb*”.

Por otro lado, Xhie y colaboradores [42], estudiando partículas de platino depositadas sobre *HOPG*, lograron identificar hasta 10 tipos diferentes de SS, ubicadas en pequeñas áreas cercanas a las partículas de platino, observando además que la intensidad de las SS decaía a lo largo de una distancia de 2-5 nm. Recientemente, Niimi y colaboradores [43], observaron que las SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ tipo “*spot-like*” y su inversa la “*honeycomb*”, coexisten a lo largo de una distancia de 3-4 nm a partir del borde de

cualquiera de los 2 tipos de escalones presentes en el *HOPG*, escalones tipo “zig-zag” ó “arm chair”. An y colaboradores [44], observaron también la superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ durante la grafitización del *HOPG* con “clusters” de carbono, y con recocido a 1800 K de una superficie amorfizada de *HOPG* producto del bombardeo a altas dosis de iones de Ar^+ ($2-5\times 10^{16}$ iones/cm²) [45].

El *HOPG* es un material policristalino formado por granos desorientados de tamaño micrométrico. Por ello, y al igual que todo material policristalino, la superficie de *HOPG* muestran bordes de grano. En la Figura 2.5(a) se muestra una imagen STM de una superficie de grafito tipo *HOPG* recién exfoliada, en la cual se observa un defecto que se propaga verticalmente a lo largo de toda la imagen. Este defecto tiene un ancho aproximado de 5 nm y se extiende a lo largo de la superficie por más de 500 nm (no mostrado en la imagen). Este tipo de defectos formado por dos hileras de pequeños montículos ordenados en línea, es comúnmente atribuido a un borde entre dos granos de la superficie de *HOPG* [13,37,46]. En la Figura 2.5(b), se muestra una ampliación de dicho borde de grano, en la cual se puede apreciar una serie de montículos que se forman a lo largo del mismo, así como también el arreglo atómico en sus cercanías.

En la Figura 2.5(c) se muestra con mayor claridad el arreglo atómico en las cercanías del borde de grano. En la zona superior izquierda de la imagen se ha marcado la celda unidad del arreglo atómico del grafito mediante un pequeño rombo. En la parte inferior derecha de la imagen se observa un arreglo atómico con una periodicidad mayor, y una orientación diferente lo cual está indicando la presencia de una superestructura en esta zona de la imagen. Si la celda unidad del arreglo atómico del grafito se expande $\sqrt{3}$ veces su tamaño original y se la hace rotar 30° en dirección contraria a las agujas del reloj, se obtiene una celda unidad que describe exactamente la superestructura de la zona inferior derecha de la imagen, tal cual como se ha esquematizado en el inserto de la Figura 2.5(c). Esta superestructura es la denominada $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, y como puede observarse en las Figura 2.5(b) y 2.5(c), su intensidad va decayendo a medida que se aleja del borde de grano. Este tipo de SS no puede ser explicada por medio de un patrón de interferencia Moiré. Por el contrario, suele ser

explicada como el resultado de una interferencia entre las ondas normales del electrón y las ondas dispersadas por defectos presentes en la superficie del grafito, tales como: partículas metálicas [41], escalones [44], bordes de granos y bombardeo con iones [45], entre otros.

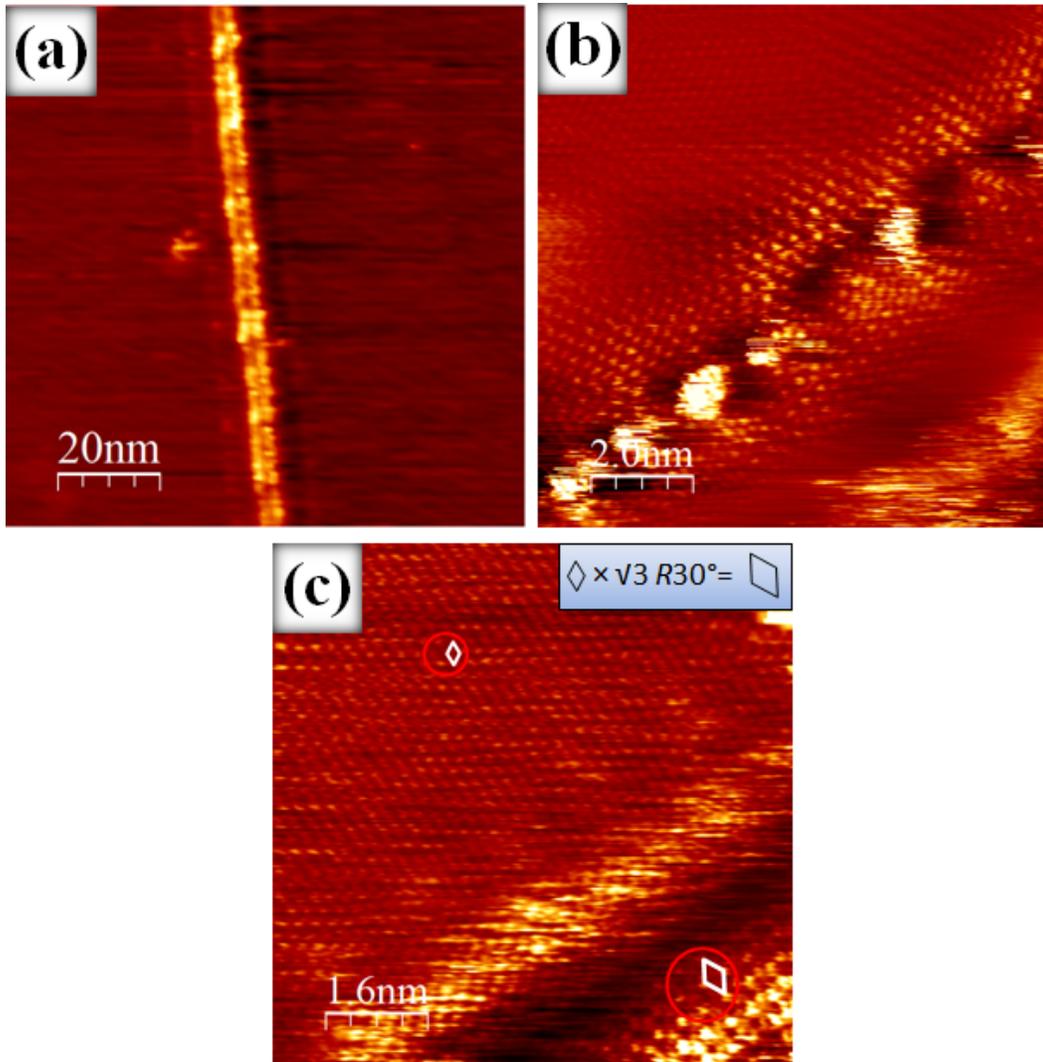


Figura 2.5: (a) Imágenes STM de grafito tipo *HOPG* donde se observa: (a) (100 nm x 100 nm) borde de grano; (b) (10 nm x 10 nm) resolución atómica a ambos lados de un borde de grano; y (c) (8 nm x 8 nm) la estructura normal del *HOPG* en la parte superior de la imagen, y la superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ en la parte inferior de la misma. Como ayuda visual se ha marcado con sendos círculos ambas estructuras y con rombos sus celdas unidad. El inserto en (c) muestra como la celda unidad del *HOPG* resulta en la celda unidad de la superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ al ser multiplicada por $\sqrt{3}$ y rotada 30° . Todas las imágenes fueron adquiridas a 100 mV, y se uso una corriente túnel de 0.15 nA en (a) y de 1.0 nA en (b) y (c).

2.3 Superestructuras de grafito formadas por bombardeo iónico

Para realizar estos experimentos se prepararon las muestras de *HOPG* por medio de una exfoliación con cinta adhesiva, para posteriormente introducirlas en una cámara de UHV donde está instalado el cañón de iones más preciso del LASUI. En esta cámara fueron bombardeadas con iones de alta pureza (99.999 %), de Ar^+ o He^+ según fuera el caso. Estos iones fueron acelerados con una energía de 5 keV, y se usó una dosis de $\sim 4 \times 10^{10}$ iones/cm², la cual fue corroborada experimentalmente a partir de las imágenes STM. Una vez bombardeadas las muestras, estas fueron trasladadas, exponiéndolas a la atmósfera, a otra cámara equipada con el microscopio de efecto túnel en condiciones de UHV. Las puntas STM fueron preparadas por corte con tijera, a partir de un alambre de $Pt_{0.8}-Ir_{0.2}$ policristalino de 0.250 mm de diámetro. Todas las imágenes que se muestran en este capítulo fueron adquiridas a temperatura ambiente (300 K).

En la Figura 2.6 se muestran imágenes STM de una superficie de *HOPG* limpia (a), y bombardeada con dos dosis diferentes de iones de Ar^+ (b) y (c). En la Figura 2.6(a) se observan dos terrazas separadas por un escalón monoatómico que cruza la imagen en diagonal. En la Figura 2.6(b), se muestra la superficie del *HOPG* luego de ser bombardeada con una dosis de iones de Ar^+ de 4×10^{10} iones/cm². Los impactos producidos por el bombardeo se ven como pequeñas colinas (puntos brillantes) dispersadas aleatoriamente. La aparición de estas colinas ha sido explicada como consecuencia de los esfuerzos desarrollados en las capas más superficiales, por la cascada de colisiones que genera el ión al ingresar a la superficie del grafito [47].

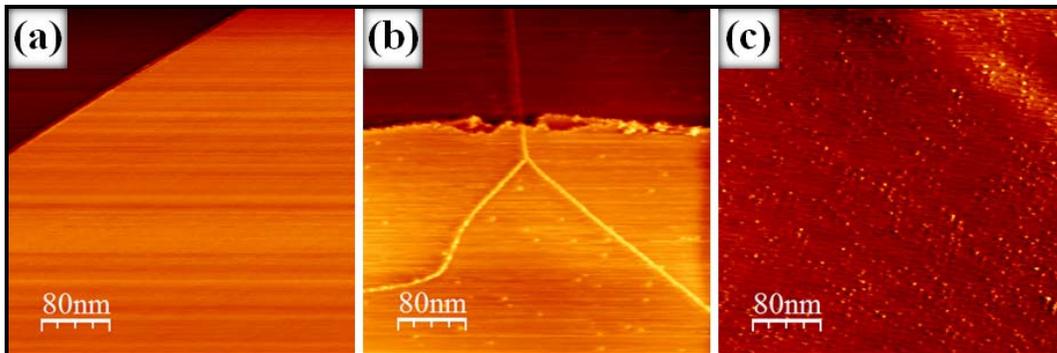


Figura 2.6: Imágenes STM (400 nm x 400 nm). De una superficie (0001) de *HOPG* limpia (a), y luego de ser bombardeada con iones de Ar^+ con una dosis de: 4×10^{10} impactos/cm² (b), y 4×10^{11} impactos/cm² (c).

Además de los impactos, en la Figura 2.6(b) se observa un escalón cruzando la imagen horizontalmente, y una serie de líneas que se unen en el centro de la imagen formando una “Y” invertida, las cuales son comúnmente atribuidas a bordes de grano. Finalmente en la Figura 2.6(c) se muestra la superficie del *HOPG* luego de ser bombardeada con una dosis de iones de 4×10^{11} iones/cm², dosis un orden de magnitud mayor al mostrado en la Figura 2.6(b). Para la obtención de los resultados de los estudios presentados en este capítulo se usaron dosis de bombardeo similares a los de la Figura 2.6(b).

Los mecanismos responsables del daño producido durante la desaceleración de un ión sobre una superficie son principalmente dos: el frenamiento electrónico y el nuclear. El frenamiento electrónico domina la desaceleración del ión para el caso de iones acelerados a altas energías (en el rango de los MeV). Este frenamiento puede causar los denominados “*thermal spikes*” [48], o en blancos aisladores la denominada explosión de Coulomb [49]. En cambio, el frenamiento nuclear es dominante en el caso de iones de baja energía (en el rango de los keV), tal es el caso de las energías usadas en los experimentos que se presentan en esta memoria. El origen de las colinas producidas por el bombardeo iónico es un tema que actualmente se encuentra en discusión, y no existe una visión completamente aceptada acerca del origen de los mismos. Varios autores han reportado que cuando bombardean una superficie con iones en el rango de energías entre 0.5-40.0 keV, el número de colinas hallados en un área determinada es casi igual al número de iones que impactan sobre dicha área [50,51]. Sin embargo, la observación experimental de una colina por ión incidente *no* necesariamente implica que los iones penetrantes sean quienes produzcan las colinas observadas en las imágenes STM.

Con el fin de presentar claramente la topografía de las colinas producidas por el bombardeo iónico, en la Figura 2.7 se muestra una imagen STM de la superficie del *HOPG* en 3D, luego de haberla bombardeado con iones de Ar^+ . El defecto mostrado en la figura consiste básicamente de una serie de montículos de diferentes alturas, siendo la altura máxima 0.35 nm y el diámetro de la base de 5.0 nm, aproximadamente.

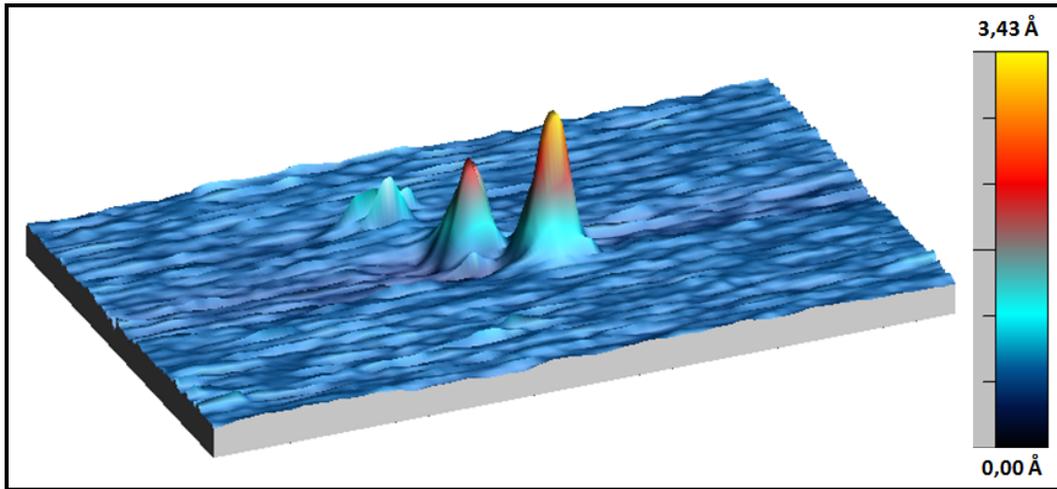


Figura 2.7: Imagen STM (70 nm × 40 nm) del impacto producido por el bombardeo iónico sobre la superficie de HOPG. Este bombardeo fue realizado con iones de Ar^+ a una energía de 5 keV incidiendo sobre la muestra a 54° .

2.3.1 Coexistencia de una superestructura Moiré con una $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$

Como vimos recientemente, el impacto de un ión sobre la superficie de una muestra de *HOPG* origina una serie de colinas sobre la misma. En general, las imágenes STM con resolución atómica adquiridas en los alrededores de las colinas, muestran el arreglo clásico de átomos β que caracteriza las imágenes STM de *HOPG*, lo cual indica que el arreglo atómico captado por el STM no resulta afectado por las colinas producidas por el bombardeo. Sin embargo, existen casos donde las imágenes STM muestran otro tipo de arreglo atómico en las proximidades de las colinas.

En la Figura 2.8(a) se muestra la imagen STM de una colina luego de bombardear una superficie de *HOPG* con iones de Ar^+ de 5 keV. En la parte superior de la imagen se puede observar una superestructura la cual va disminuyendo en intensidad a medida que se aleja del defecto, decayendo gradualmente hasta converger en la estructura triangular del *HOPG* a los 3-5 nm de su origen. Esta superestructura se encuentra rotada 30° respecto al arreglo atómico del *HOPG*, y posee una periodicidad de 0.43 nm, lo cual representa una estructura $\sqrt{3}$ veces mayor a la estructura triangular del grafito, por lo cual se puede afirmar que es una superestructura del tipo $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Los rombos que se observan en la parte superior e inferior de la Figura 2.8(a) representan la celda unidad de la superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ y del grafito,

respectivamente. Debido a su forma anular, este tipo de SS es conocida con el nombre de superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ del tipo anillo o “ring-like” [44,45].

En la Figura 2.8(b) se muestra una imagen ampliada de la zona mostrada en la Figura 2.8(a). Una cuidadosa observación de esta imagen revela la presencia de una segunda superestructura de mayor periodicidad, coexistiendo con la superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, la cual se extiende, al menos, a lo largo de un área de 100 nm de lado (no mostrado en la imagen). Esta nueva superestructura no decae gradualmente, como si lo hace la $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, y como se demostrara más adelante, la misma es originada por un patrón de interferencia Moiré.

Para observar mejor la superestructura Moiré, en la Figura 2.9(a) se muestra la transformada de Fourier bidimensional (2D-FFT) del recuadro marcado con línea sólida, en la parte inferior izquierda de la Figura 2.8(b). La elección de esta zona se hizo con el objeto de incluir las dos SS y la estructura del grafito, descartando las colinas formadas por el bombardeo que introducen ruido no deseado en el filtrado. En la Figura 2.9(a) se observan los patrones correspondientes a las SS y a la estructura

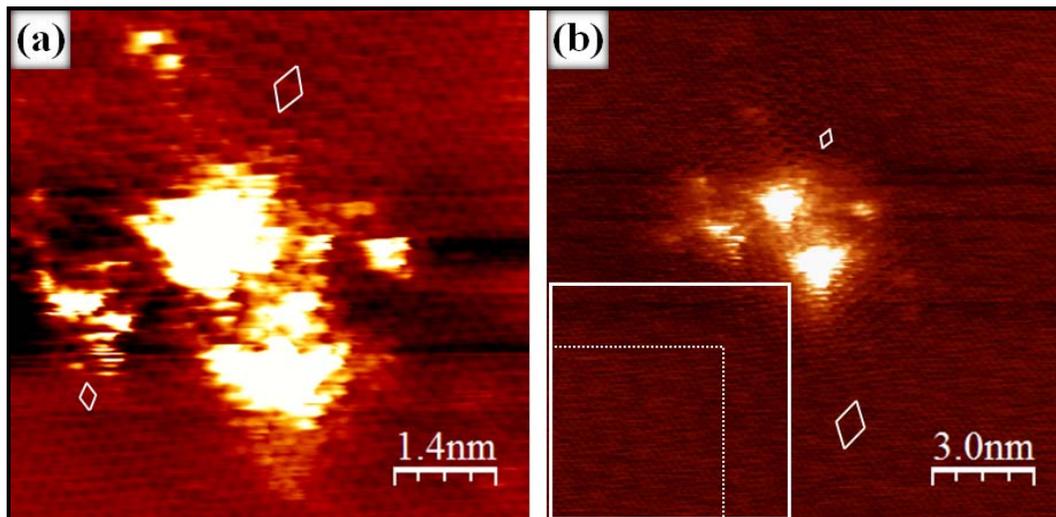


Figura 2.8: (a) Imagen STM ($7\text{ nm} \times 7\text{ nm}$) en la cual muestra una superestructura del tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y el arreglo atómico del HOPG, en los alrededores de un impacto de Ar^+ . La imagen fue adquirida a $V = 200\text{ mV}$ y $I = 1.2\text{ nA}$. El rombo de arriba y abajo de esta imagen representan la celda unidad de la superestructura y del HOPG, respectivamente. (b) Imagen STM ($15\text{ nm} \times 15\text{ nm}$) del mismo impacto mostrado en (a), donde se observa la coexistencia de las SS $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y Moiré. La imagen fue adquirida a $V_B = 2\text{ mV}$ y $I_T = 2\text{ nA}$. Los rombos representan la celda unidad de la superestructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y Moiré, respectivamente.

triangular del *HOPG* luego de realizar la 2D-FFT. Debido a que estos patrones se muestran en el espacio recíproco, los seis puntos internos del mismo (el hexágono más pequeño) corresponde a la superestructura más grande en el espacio real, es decir, la presunta superestructura Moiré, y los seis puntos externos (el hexágono más grande) corresponden a la estructura más pequeña en el espacio real, o sea, la red triangular del grafito formada por los átomos β .

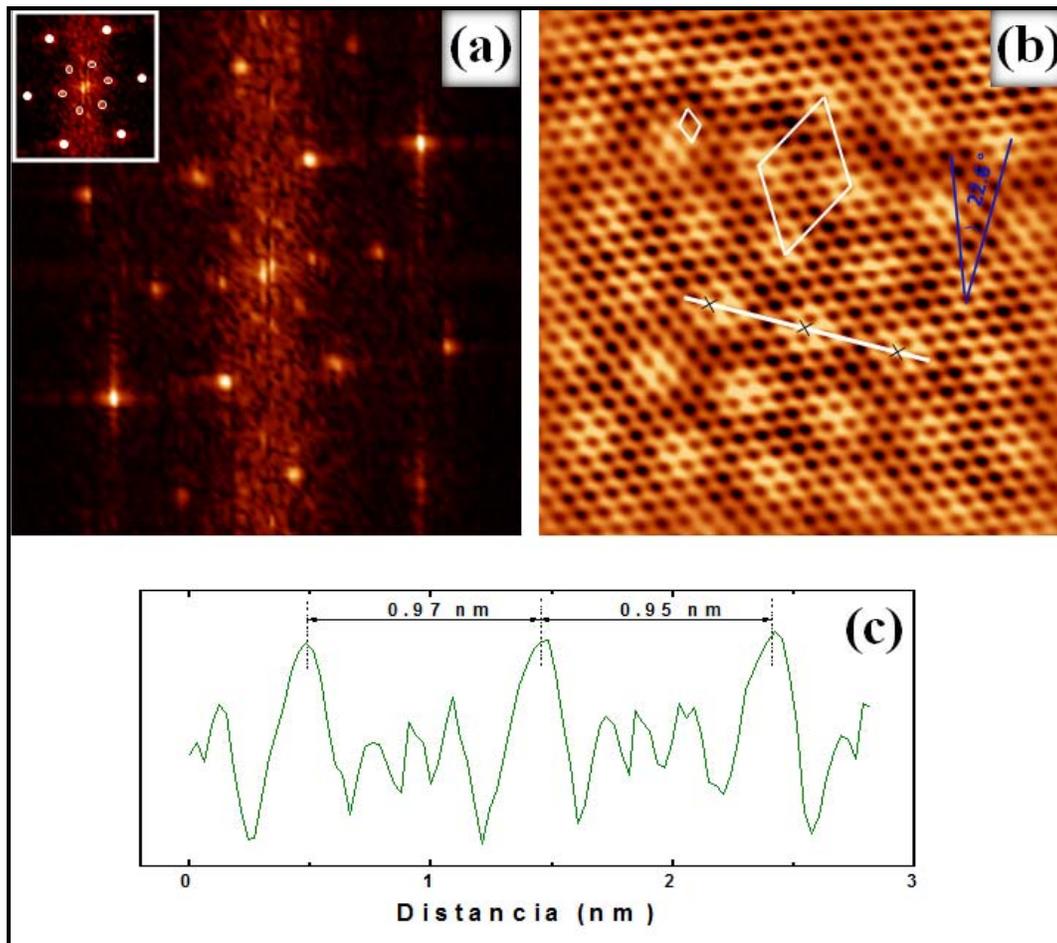


Figura 2.9: (a) Espectro 2D-FFT realizado en el rectángulo marcado con línea sólida en la Figura 2.8(b). En el inserto se observa la parte central del espectro de Fourier mostrado, y en el cual han sido marcados los “sets” de puntos correspondientes a cada una de las SS. Los círculos abiertos corresponden a la superestructura Moiré y los llenos a la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$; (b) Imagen STM ($5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$) filtrada aplicando la 2D-FFT en el rectángulo marcado con línea de puntos en la Figura 2.8(b), donde solo coexisten la superestructura Moiré y la estructura normal del grafito. El rombo grande y pequeño representan las celdas unidad de la superestructura Moiré y del grafito, respectivamente; (c) Perfil adquirido a lo largo de la línea mostrada en la Figura 2.9(b), el cual muestra una periodicidad promedio de 0.96 nm

En la Figura 2.9(a) se observa que los puntos correspondientes al hexágono más pequeño se encuentran rotados 22.6° respecto al hexágono más grande, evidenciando que entre la presunta superestructura Moiré y el arreglo atómico del grafito existe una rotación de 22.6° en el espacio real. La superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ está representada por los seis puntos intermedios, los cuales se encuentran rotados 30° respecto a la red triangular del grafito. En el inserto de la Figura 2.9(a) se muestra un “zoom” del patrón de Fourier, donde solo se muestran los dos hexágonos más internos, en el cual se han marcado con círculos abiertos y llenos cada una de las SS. Los círculos abiertos corresponden a la presunta superestructura Moiré y los llenos a la $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$.

Para poder dilucidar si la segunda superestructura que se observa en la Figura 2.8(b) ha sido realmente originada por un patrón de interferencia Moiré, se ha filtrado digitalmente la imagen, aplicando una 2D-FFT del recuadro marcado con línea de puntos en la Figura 2.8(b). Note que se eligió intencionalmente esa zona para excluir de la imagen la superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, obteniéndose una imagen STM filtrada digitalmente la cual se muestra en la Figura 2.9(b). En esta imagen se encuentra claramente indicada la rotación de 22.6° entre la celda unidad de la superestructura Moiré y la red triangular del grafito.

De acuerdo con la hipótesis Moiré para una red triangular como la del grafito, una superestructura rotada un ángulo $\Phi = 22.6^\circ$ respecto al arreglo atómico del grafito, debiera ser generada por un ángulo de rotación entre capas de:

$$\theta = 60^\circ - 2\Phi = \mathbf{14.8^\circ}; \quad (\text{ver ecuación 2.2})$$

esta rotación entre capas, según la ecuación 2.1, origina una superestructura de periodicidad D :

$$D = \frac{d}{2 \sin(\theta/2)} = 0.96 \text{ nm}$$

La periodicidad de la superestructura Moiré medida experimentalmente, ver Figura 2.9(c), está en excelente acuerdo con la periodicidad predicha por la hipótesis Moiré, dándole soporte a este modelo como explicación de la mencionada superestructura. En base a esto, podemos concluir que en las inmediaciones de la colina

generada por el bombardeo iónico coexisten dos SS, como lo son la $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ y la Moiré. Ambas SS han sido observadas muchas veces por diferentes grupos [27,31,32,41-43,45,52-54], pero según nuestro conocimiento, esta es la primera vez que se observan ambas SS coexistiendo en una misma zona, representando ello evidencia experimental de que la superestructura del tipo $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ puede ser formada incluso cuando la capa superficial se encuentra rotada respecto a la subyacente.

Debido a que las SS Moiré son usualmente atribuidas a defectos introducidos durante el exfoliado del grafito [27,31,55,56] y las SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ suelen ser formadas como consecuencia del bombardeo iónico [45,53,57,58], es muy razonable asumir que en el caso estudiado en este capítulo, la superestructura del tipo Moiré se origina durante el exfoliado del grafito, mientras que la $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ fue originada por el bombardeo iónico.

Un número importante de investigadores han realizado destacados esfuerzos para mejorar el entendimiento acerca del origen de la superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, simulando la superficie del grafito mediante una geometría consistente con un apilamiento *ABAB*... Ahora bien, en este capítulo, se ha demostrado que aún cuando la secuencia de apilamiento *ABAB*... se rompe por la rotación de la última capa de grafito, es posible que se origine una superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Por ello, resultaría interesante dilucidar, a partir de modelos teóricos, si la superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ *no* se ve afectada por la rotación de la última capa del grafito. Este punto va más allá de los alcances de este trabajo, quedando como una pregunta abierta para grupos teóricos interesados en el tema.

2.3.2 Origen de la superestructura “honeycomb”

Desde que la superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ fuera observada, hace más de dos décadas, diferentes tipos de SS han sido reportadas [32,40-42,45,53], siendo las más comunes, las denominadas SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ “*spot-like*” y su inversa, la “*honeycomb*” [43]. Sin embargo, a pesar de que diversos grupos han realizado múltiples esfuerzos

para entender el origen de las mismas, hoy en día no existe un consenso general del tema.

En la Figura 2.10 se muestra una colina producida por el bombardeo iónico con Ar^+ , y a su alrededor se observa cómo se han generado dos SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, la “*spot-like*” y su inversa, la “*honeycomb*”. Estas SS pueden observarse más claramente en el inserto de la imagen, en el cual se la zona marcada con el recuadro en la imagen. En el inserto, las SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ “*spot-like*” y “*honeycomb*” están marcadas con un círculo grande y otro pequeño, respectivamente. Ambas decaen gradualmente convergiendo con la estructura normal del grafito a unos pocos nanómetros del impacto. Vale la pena destacar, que la presencia de un átomo con menor intensidad que sus vecinos en el centro de la superestructura “*honeycomb*” impide que esta superestructura pueda ser atribuida a un mecanismo de vacancias.

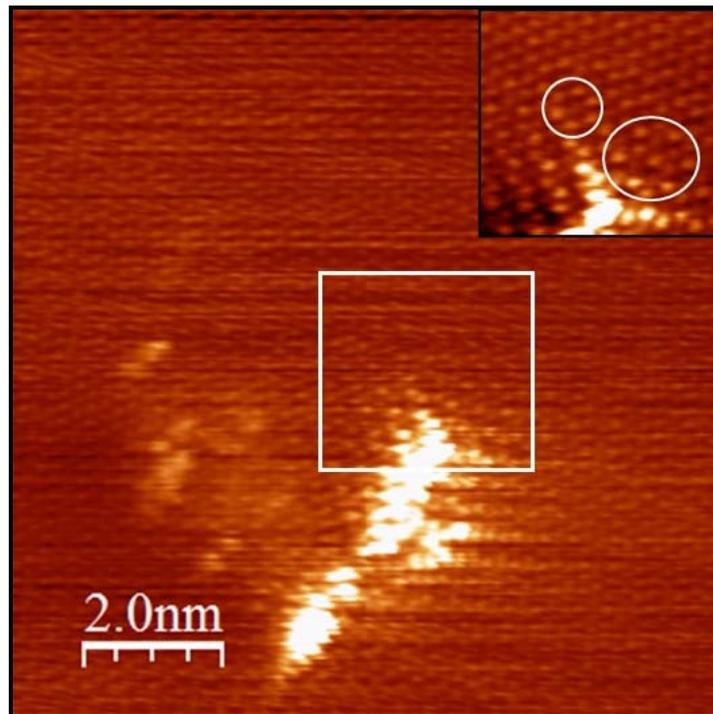


Figura 2.10: Imagen STM ($10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$) de una colina producida por el bombardeo iónico con Ar^+ a 5 keV . El inserto muestra la imagen STM ($3\text{ nm} \times 2.8\text{ nm}$) del recuadro marcado, donde se observa claramente las SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ “*spot-like*” y su inversa, la “*honeycomb*”. La imagen fue adquirida a $V_B = 200\text{ mV}$ y $I_T = 0.6\text{ nA}$.

Una cuidadosa observación de la Figura 2.10, muestra que la superestructura “*honeycomb*” podría ser generada por el solapamiento de dos SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ “*spot-like*”, tal cual como se muestra en la Figura 2.11. Como una ayuda visual, en la Figura 2.11(a) se indica con puntos negros una superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ “*spot-like*”, y en la Figura 2.11(b) con puntos blancos se indica otra. En los insertos de estas figuras se muestra la imagen “limpia”, es decir sin los puntos de cada estructura. En la Figura 2.11(c) se puede observar claramente como la superposición de esas dos SS “*spot-like*” da origen a su inversa, la “*honeycomb*”.

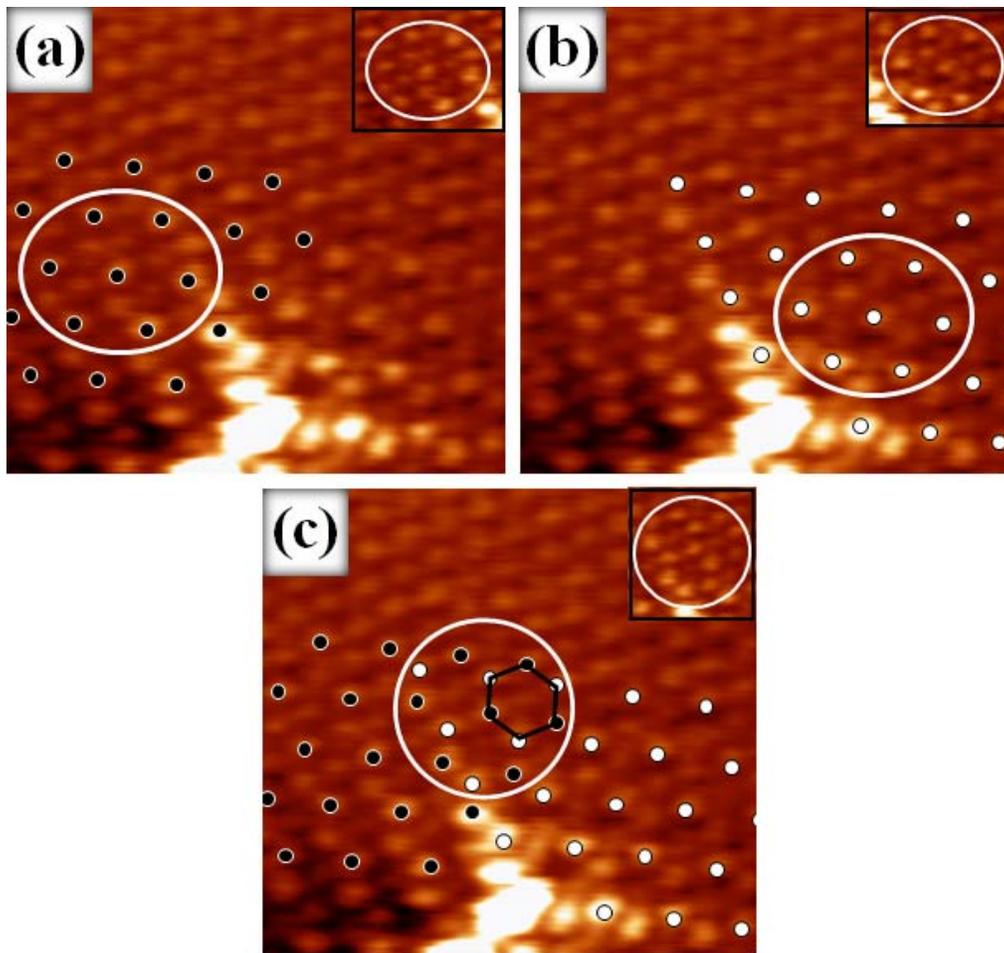


Figura 2.11: Imagen STM ($3 \text{ nm} \times 2.8 \text{ nm}$) de la zona marcada en la Figura 2.10. (a) Los puntos negros muestran una superestructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ “*spot-like*”; (b) Los puntos blancos muestran otra superestructura del tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ “*spot-like*”; (c) la superestructura del tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ “*honeycomb*” es formada por la superposición de las dos SS “*spot-like*”, mencionadas en (a) y (b). El hexágono representa la celda unidad de la superestructura “*honeycomb*”. Cada uno de los insertos muestran las zonas dentro de los círculos, donde se puede apreciar las SS sin los puntos guías.

Los resultados experimentales presentados en este capítulo nos llevan a proponer la superposición de SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ “*spot-like*” como el mecanismo efectivo para explicar la formación de la superestructura “*honeycomb*”. Las SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ “*spot-like*”, y su inversa, la “*honeycomb*” son comúnmente reportadas en la literatura [32,43, 59] mostrando características similares a las encontradas aquí. En particular, los trabajos de Bourelle [57] y Kelly [60], aun cuando los autores no lo reportan, muestran claramente que el mecanismo de superposición de SS propuesto en este trabajo doctoral, explica el origen de las SS “*honeycomb*” reportadas por ellos, lo cual obviamente, le otorga mayor soporte a nuestra hipótesis.

2.4 Comentarios finales

En este capítulo, mediante microscopia de efecto túnel se ha estudiado las superestructuras más comúnmente reportadas sobre la superficie (0001) del *HOPG* luego de ser bombardeada con iones Ar^+ a una energía y dosis de 5 keV y 4×10^{10} iones/cm², respectivamente. En primer lugar, se observó la coexistencia de una superestructura del tipo Moiré y una $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ “*ring-like*”, lo cual aporta una evidencia experimental de que las SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ (al menos las tipo “*ring-like*”) pueden formarse incluso cuando una rotación de las capas superficiales rompe la secuencia de apilamiento *ABAB...* del *HOPG*. Esto, podría ser de gran interés para ayudar a entender el origen de la SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, y la correlación existente entre estructura electrónica y re-arreglo atómico del grafito. Por otro lado, se propuso un modelo para explicar el origen de la superestructura tipo “*honeycomb*”, a partir de la superposición de SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ “*spot-like*”. Este modelo explica de manera satisfactoria el origen de los arreglos atómicos en forma de panal de abeja, denominados SS “*honeycomb*”, y muestra que los mismos, **no** son una superestructura en sí mismo, sino más bien, un patrón formado por la superposición de dos SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ “*spot-like*”.

Capítulo 3 *Crecimiento de fluoruro de aluminio sobre Cu(100)*

3.1 Introducción

La composición, la estructura y los mecanismos de crecimiento de películas delgadas sobre superficies metálicas son tópicos que han atraído gran interés en los últimos años. Los trabajos en este campo han sido motivados por los requerimientos de calidad, cada vez más exigentes, en la industria dedicada a la microelectrónica avanzada, a los dispositivos ópticos y magnéticos, así como también para el estudio de estructuras a escala nanométrica [61]. Actualmente, existe un creciente interés en la aplicación de capas ultra-delgadas de aisladores como soporte de nanoestructuras, de manera tal de poder desacoplar sus estados electrónicos de los del sustrato y reducir así los efectos de carga [62,63]. Como ejemplo de ello se pueden mencionar los estudios de autoensamblado de moléculas orgánicas en capas ultra-delgadas de aisladores [64] y los estudios de las interacciones entre espines en cadenas lineales de átomos de *Mn* sobre islas de *CuN* [65], entre otros.

El crecimiento de películas delgadas sobre una superficie es un proceso de no-equilibrio, en el cual el sistema trata de recobrar el equilibrio formando aglomerados. Los ad-átomos depositados sobre la superficie suelen difundir por la superficie y cuando se encuentran con otros ad-átomos pueden formar un núcleo crítico, y así formar una isla estable, la cual crecerá a medida que se van agregando nuevos átomos. La nucleación de nuevas islas y el crecimiento de las islas existentes son procesos competitivos entre sí. El resultado de esta competencia viene determinado por la difusión superficial y la velocidad de evaporación. A medida que crece el recubrimiento aumenta la densidad de islas en la superficie, este escenario se repite hasta que se alcanza la densidad crítica de nucleación. Cuando esto ocurre, se produce un proceso de deposición en estado estacionario, en el cual los nuevos átomos depositados se unen a

las islas ya existentes, siendo prácticamente nula la posibilidad de nuclear nuevas islas [61].

En los últimos años, con el fin de mejorar el entendimiento acerca del crecimiento de materiales aislantes sobre superficies metálicas, se han realizado una serie de experimentos STM que han reportado importantes resultados. Recientemente Sun y colaboradores [62], estudiando el crecimiento de capas múltiples de *NaCl* sobre *Au(111)-(22×√3)*, fueron capaces de observar selectivamente imágenes con resolución atómica de las islas de *NaCl* o de la reconstrucción de *Au* debajo de la primera capa de cloruro de sodio, variando el voltaje túnel usado para adquirir las imágenes. Por otro lado Calleja y colaboradores [66], a partir de estudiar el crecimiento de *CaF₂* sobre *Cu(111)* en función de la temperatura de deposición y el recubrimiento, reportaron el crecimiento epitaxial de islas de *CaF₂* (111) con dos orientaciones cristalográficas diferentes. Farías y colaboradores [67], estudiando el crecimiento de *LiF* sobre *Ag(111)* a bajas temperaturas mostraron que tanto el lado de arriba como el de abajo de los escalones, actúan como centro de nucleación, sugiriendo que este mecanismo de nucleación podría estar presente en el crecimiento de otros aisladores. Por su parte Fölsch y colaboradores [68], estudiando el crecimiento selectivo de *NaCl* sobre *Cu(211)*, mostraron líneas alternativas de *Cu* limpio y áreas cubiertas de *NaCl*. Finalmente Bertrams y Neddermeyer [69], reportaron el crecimiento de capas de *NiO(100)* sobre *Ag(100)* como función del recubrimiento y la temperatura de recocido.

Probablemente una de las aplicaciones más promisorias de los fluoruros metálicos, es su uso como compuerta aislante en dispositivos MIS (Metal-Aislador-Semiconductor) [70,71], además de su posible uso en memorias magnéticas tipo M-RAM, inyectores de espín en materiales semiconductores y transistores de espín, entre otros [72]. En particular, el fluoruro de aluminio (*AlF₃*) ha despertado un especial interés por sus potenciales aplicaciones como patrones en nano-litografía de haces de electrones [73-78]. Esto se debe a que bajo irradiación electrónica, el fluoruro de aluminio presenta radiólisis, es decir desorción de fluoruro con la consecuente formación de aluminio metálico [78-81].

Durante los últimos años diversos estudios de crecimiento de fluoruro de aluminio han sido realizados usando diferentes técnicas de caracterización superficial. Entre ellos, Sánchez y colaboradores [82], estudiaron el crecimiento capa a capa de películas delgadas de AlF_3 sobre una superficie metálica de $Al(111)$ mediante AES y EELS. Vergara y colaboradores [77], caracterizaron el crecimiento de películas de AlF_3 sobre $GaAs(110)$, desde recubrimientos por debajo de la monocapa hasta varias capas de recubrimiento, por medio de AES, perfiles en profundidad y espectroscopia de átomos dispersados (“*direct recoiling spectroscopy*”) por análisis de tiempo de vuelo (TOF-DRS). Sin embargo, hasta el momento no se han reportado estudios de crecimiento de AlF_3 sobre una superficie metálica mediante STM.

En este capítulo, se estudian las primeras etapas del crecimiento de AlF_3 sobre $Cu(100)$ mediante microscopia de efecto túnel a temperatura ambiente. Para ello, se muestran resultados experimentales con recubrimientos en el rango de 0.05-1.25 MC de espesor. A partir de los experimentos, se observa que existe una transición en la forma de las islas de compacta a fractal (ramificada), similar a la observada por Müller y colaboradores [2]. Usando simulaciones de Monte Carlo cinético (KMC) se reproducen los resultados experimentales, considerando solamente efectos de sombra y una alta movilidad de las moléculas de AlF_3 , sin considerar ningún tipo de esfuerzos existentes entre las islas y el sustrato, como proponían Müller y colaboradores [2] para explicar la transición de forma observada en sus experimentos. Algunos aspectos importantes de estos estudios pueden comprenderse en base a estas simples simulaciones, lo que muestra que el sinergismo entre las medidas STM y las simulaciones KMC aumentan considerablemente el entendimiento del crecimiento de AlF_3 sobre $Cu(100)$.

3.2 Conceptos básicos del crecimiento de películas delgadas

Los estudios de crecimiento de materiales suelen consistir en la deposición controlada de una cantidad determinada de átomos, o moléculas, sobre un sustrato cristalino bien caracterizado, generalmente un monocristal o una superficie altamente orientada. Realizando estudios a bajos recubrimientos y velocidades de deposición

controladas, resulta posible descifrar a nivel atómico, las leyes que gobiernan la evolución del frente de crecimiento, y explorar así vías para manipular la morfología de las películas [61]. La descripción de los mecanismos de crecimiento a escala atómica han sido ampliamente basados en el modelo de terraza-escalón-esquina (TSK, del inglés *Terraces-Step-Kink*), ver Figura 3.1. En esta figura, se muestra un escalón (“*step*”) indicado con una línea roja, el cual separa las terrazas superior e inferior (“*terraces*”) de la imagen, y muestra un sitio esquina (“*kink*”) a mitad del mismo. Por otro lado, en la Figura 3.1 se muestran varias entidades fundamentales del crecimiento de películas, tales como un átomo (ad-átomo) y un dímero (ad-dímero) adsorbidos sobre la superficie de la terraza superior e inferior, respectivamente. Además, se puede observar una vacancia y una isla de 4 átomos sobre dichas terrazas.

La difusión de los ad-átomos sobre una superficie plana, o terraza, es el proceso cinético más importante en el crecimiento de películas delgadas [61], debido a que la movilidad de los mismos determinará la morfología de la película. No es posible obtener películas uniformes y planas si los átomos depositados *no* poseen suficiente movilidad superficial. En el caso extremo de movilidad cero, un ad-átomo permanecerá en el sitio exacto donde ha arribado, lo cual resultaría en un frente de crecimiento rugoso. No obstante, una alta movilidad superficial *no* necesariamente implica un crecimiento de películas uniformes y planas.

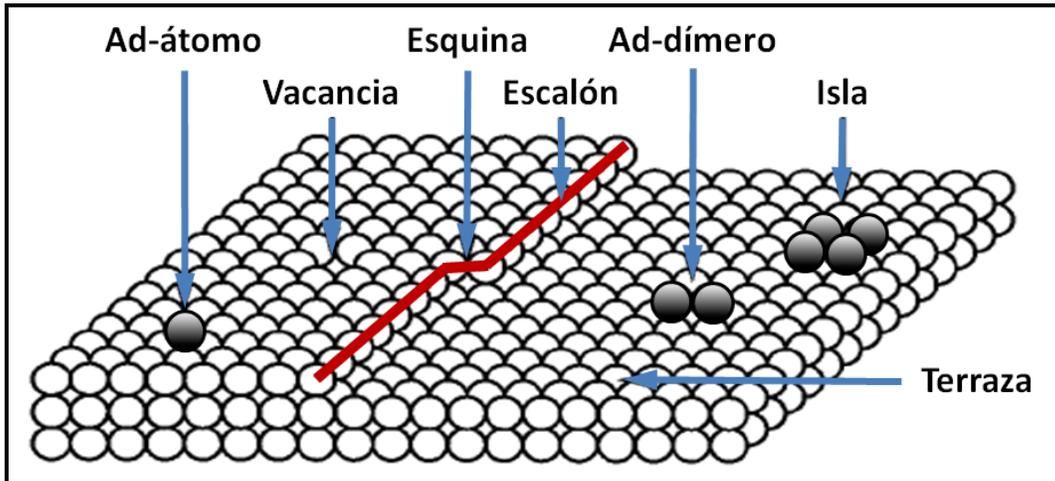


Figura 3.1: Representación esquemática del modelo TSK definida para un cristal cúbico simple. Los círculos blancos representan los átomos del sustrato, y los círculos oscuros son átomos adsorbidos en la superficie.

El coeficiente de difusión D , está relacionado con la frecuencia de salto de un ad-átomo k_s , por medio de la relación $D = a^2 k_s$, donde a es la distancia efectiva de saltos entre sitios y k_s es proporcional al $\exp[-V_s/k_B T]$, donde V_s es la barrera de energía potencial para saltar de un sitio a otro, T es la temperatura del sustrato, y k_B la constante de Boltzmann. En las etapas iniciales de crecimiento sobre una superficie plana, si la velocidad de deposición F , permanece fija, el valor de D determina la distancia promedio que un ad-átomo puede viajar antes de: (i) encontrarse y unirse con una isla existente, o (ii) encontrarse con otro ad-átomo posibilitando la nucleación de una nueva isla. La nucleación y crecimiento son procesos competitivos, y la probabilidad de que suceda uno u otro evento, dependerá directamente de la cantidad de átomos depositados sobre la superficie. Los primeros átomos depositados sobre la misma poseen altas probabilidades de nuclear nuevas islas, conforme va aumentando el número de islas en la superficie esta probabilidad va disminuyendo, y eventualmente se hace cero. En este estado estacionario, todos los átomos que sean depositados sobre la superficie se unirán a las islas existentes, siendo prácticamente nula la probabilidad de nucleación de una nueva isla. Esto se debe a que la distancia promedio entre islas es menor que la que tiene que viajar un átomo antes de unirse con otro(s) para nuclear una nueva isla, es decir, los átomos depositados se incorporan a las islas existentes antes de formar nuevas islas.

3.2.1 Formación de un núcleo estable

Cuando dos o más átomos se unen para formar una isla estable, la energía cohesiva entre los átomos actúa para proteger la isla de la disociación, haciendo que la energía libre total de la isla sea negativa. Los átomos ubicados en los bordes de las islas poseen un menor número de vecinos, debido a lo cual tienen una mayor cantidad de enlaces libres, que añaden una energía desestabilizante (positiva) a la isla, la denominada energía libre de frontera o “*boundary free energy*”. Esta energía en 2D, es el análogo en 1D de la energía libre de superficie. Como esta última se mide típicamente como tensión superficial, se podría pensar a la energía libre de frontera como una línea de tensión a lo largo del borde de las islas. A medida que las islas disminuyen en tamaño aumenta la influencia de la energía libre de frontera, hasta que se llega a un tamaño a partir del cual la isla ya no resulta estable frente a la descomposición. Recíprocamente, para que resulte posible la nucleación de una nueva isla, deben unirse un número suficiente de átomos de manera tal que la energía libre total de la isla resulte negativa. En la teoría de nucleación, el tamaño de isla crítica “*i*” se define como el tamaño mínimo para el cual la isla se vuelve estable con la adición de solo un átomo. Vale la pena destacar que una isla estable **no** es necesariamente estacionaria. Es estable porque ya no es posible su disociación, pero **no** es necesariamente estacionaria porque en algunos casos puede moverse sobre la superficie.

Recientemente, varios estudios de crecimientos realizados sobre superficies metálicas [85] y semiconductoras [86] sugieren que a bajas temperaturas, el núcleo crítico puede ser un solo átomo aislado, y el núcleo estable un dímero. Debido a que la energía térmica actúa como un factor desestabilizante adicional, al subir la temperatura del substrato el tamaño del núcleo crítico puede aumentar. Un claro ejemplo de ello son los estudios de crecimiento de *Si* sobre una superficie de *Si(001)*, los cuales muestran que el núcleo crítico puede pasar de un solo átomo [87] a más de mil átomos [88] al aumentar la temperatura del substrato.

3.2.2 Difusión en los bordes de las islas y crecimiento ramificado.

Una vez ha ocurrido el proceso de nucleación, las islas empiezan a crecer y desarrollan formas específicas, las cuales son determinadas en gran medida por la difusión que ocurre en el borde de las mismas. Estas formas suelen clasificarse en dos grandes grupos: compactas y ramificadas. Dentro de las compactas, que suelen ser las que se desarrollan más comúnmente, podemos incluir aquellas con formas triangulares, cuadradas y hexagonales, entre otras. En cambio las islas con formas ramificadas suelen poseer bordes rugosos o formas altamente anisotrópicas. Dentro de las islas con forma ramificadas podríamos agrupar por un lado a las dendríticas, las cuales guardan cierta orientación con la red del sustrato, y las fractales, orientadas aleatoriamente sobre el sustrato.

Las formas ramificadas suelen verse favorecidas cuando el crecimiento se realiza a bajas temperaturas, mientras que las formas compactas por el contrario suelen desarrollarse para crecimientos a altas temperaturas. Esto se debe a que la “compactación” de una isla está altamente influenciada por la rapidez con que un ad-átomo difunde a lo largo de los bordes de una isla. Al bajar la temperatura esta movilidad se ve severamente disminuida, lo cual acorta el camino que los ad-átomos pueden moverse en busca de una posición energéticamente más favorable, generando así islas con formas más ramificadas.

Estudios recientes [89-91] sobre la formación de islas 2D en el crecimiento epitaxial de metales sobre metales, han identificado varios aspectos importantes de la difusión de los átomos en los bordes de las islas que determinan la formación de islas con forma fractal. En estos estudios, se observó una dependencia del crecimiento fractal con la geometría del sustrato. La existencia de islas fractales ha sido reportada esencialmente sobre sustratos con estructura cúbica centrada en las caras “fcc” con orientación (111), o hexagonal compacta “hcp” con orientación (0001), ambas superficies con geometría triangular [61]. En contraste, las islas de forma compacta han sido reportadas casi exclusivamente sobre superficies “fcc” (100), con geometría cuadrada [61]. Observación que está en clara discordancia con las predicciones del

modelo clásico de agregación limitada por difusión “DLA” [92], también denominado por algunos autores “*hit-and-stick*” DLA, el cual sostiene que si un ad-átomo se adhiere y queda inmóvil en el lugar donde primero toca la isla, se formaran islas con formas fractales independientemente de la geometría de la red del sustrato. Otra diferencia encontrada con las predicciones del modelo DLA, es el espesor promedio “*b*” de los brazos de las islas de forma fractal. Según el modelo DLA el espesor de los brazos es aproximadamente 1 átomo de ancho ($b \approx 1$), mientras que los experimentos reportan brazos de espesores mucho mayores [61,90,91].

Uno de los pocos casos donde se ha reportado un crecimiento de islas de forma fractal sobre una superficie con simetría cuadrada, es el trabajo recientemente publicado por Müller y colaboradores [2]. En su trabajo estudiaron el crecimiento de islas de cobre sobre Ni(100), mostrando que las mismas empiezan creciendo con forma compacta, pero a medida que van aumentando su tamaño su forma se vuelve cada vez más irregular. Por encima de un tamaño crítico A_c , resulta evidente una transición en la forma de las islas, de compacta a fractal. En sus experimentos, para recubrimientos mayores a 0.10 MC la mayoría de las islas son ramificadas, con brazos de 20 átomos de ancho en promedio. Mostrando que este escenario de crecimiento es característico para un amplio rango de temperaturas (250-370 K) e independiente de la velocidad de evaporación utilizada, 3×10^{-5} - 3×10^{-2} MC/s. Debido a ello Müller y colaboradores [2], han sugerido que la forma de sus islas no es de origen cinético, como predice el modelo DLA, atribuyendo la forma de las islas a esfuerzos originados por el “*mis-match*” entre las redes del níquel (sustrato) y el cobre (islas).

Por otro lado Zhang y Lagally [61], tratando de aclarar varios de los aspectos que el modelo DLA no explicaba satisfactoriamente, definieron dos regímenes de crecimiento fractal en términos del grado de relajación local. Para ello, consideraron un primer régimen en el cual el átomo queda “*congelado*” en el lugar que se une a una isla, tal cual el clásico DLA, y un segundo régimen en el cual un ad-átomo puede relajarse localmente de forma de poder alcanzar una configuración energética más favorable

luego de haberse unido a una isla. Ambos regímenes son explicados más detalladamente a continuación:

- *Hit-and-stick DLA* (I) [89,92]: En este régimen no hay ninguna posibilidad de relajación local una vez que el ad-átomo ha alcanzado el borde de una isla, y se caracteriza por presentar $b \approx 1$. Para que este régimen ocurra es necesario que cuando un ad-átomo llegue al borde de una isla no tenga tiempo de relajarse a un sitio más favorable antes de quedar atrapado en dicha posición. La formación de islas en forma fractal en este tipo de régimen, nunca ha sido reportada para estudios de crecimiento de películas delgadas en fase vapor [61]. Esto se debe a que en las condiciones normales de crecimiento reportadas en los experimentos, la relajación a un sitio más favorable es siempre más rápida que el arribo de otro átomo a dicho sitio [89].
- *Crecimiento fractal extendido* (II) [89]: En este régimen cada ad-átomo que alcanza el borde de una isla puede relajarse a lo largo del borde de la misma hasta encontrar al menos dos primeros vecinos entre los átomos pertenecientes a dicha isla. Las islas de forma fractal que se generan con este régimen están caracterizadas por ramificaciones cuyos brazos son de mayor espesor ($b \approx 4$) que los del régimen I. Vale la pena destacar, que por razones geométricas este régimen puede ocurrir en una red triangular pero **no** en una red cuadrada, debido a que en esta sí los ad-átomos pueden relajarse en el borde de una isla hasta encontrar dos primeros vecinos, esta condición implicaría siempre la formación de islas compactas [61].

En la Figura 3.2, se muestra la morfología de dos islas con forma fractal crecidas por medio de simulaciones teóricas realizadas según las condiciones de los regímenes I y II descritos. En la misma puede observarse claramente como el espesor de los brazos de las ramificaciones aumenta considerablemente al pasar del régimen I al II.

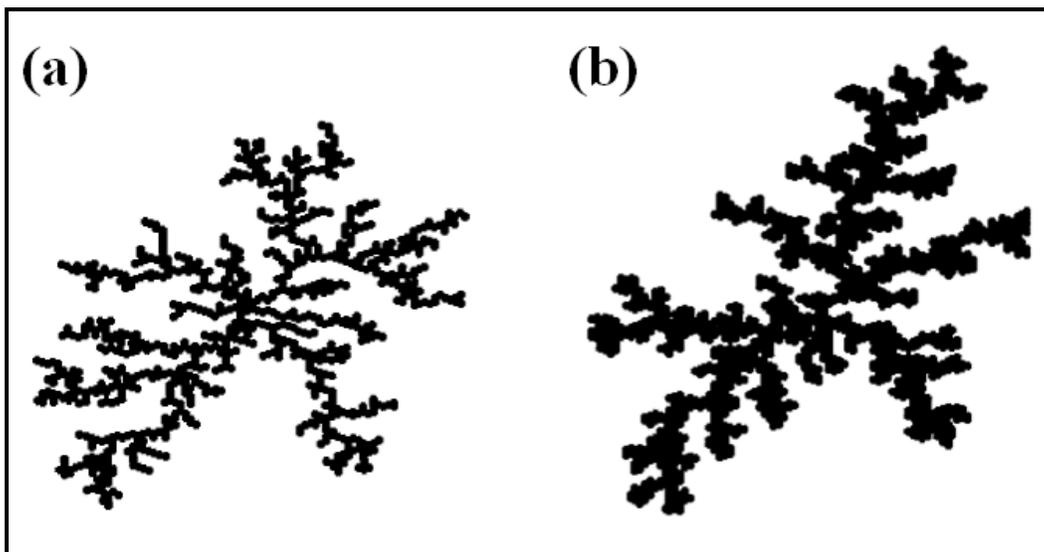


Figura 3.2: Crecimiento de islas de forma fractal en un régimen I (a) y II (b). El espesor de los brazos de las ramificaciones es de 1 y 4 átomos, respectivamente.

3.3 Detalles experimentales y simulaciones Monte Carlo

3.3.1 Experimentos

Las imágenes STM que se muestran en este capítulo fueron adquiridas a temperatura ambiente (300 K) con un STM montado en una cámara de UHV cuya presión base se encuentra en el rango de $2\text{-}6 \times 10^{-10}$ mbar. El sustrato de $\text{Cu}(100)$ se limpia mediante ciclos de bombardeo iónico de Ar^+ seguido de recocidos a 900 K, tal cual como se describe en el punto 0.

Las películas de fluoruro de aluminio fueron depositadas “*in situ*”, sobre la superficie de $\text{Cu}(100)$ a temperatura ambiente, a partir de una celda Knudsen montada en la pre-cámara de preparación de muestra, cargada con fluoruro de aluminio AlF_3 (CERAC INC., Milwaukee, Wisconsin, USA, 99,5 %), la cual se calienta a unos 820 K para la sublimación del material. Esta celda fue cuidadosamente desgasificada para evitar posibles deposiciones “*sucias*” o contaminadas. Durante las evaporaciones, se mantuvo la presión de la pre-cámara de preparación por debajo de 5×10^{-8} mbar. Es importante remarcar que a estas presiones, las imágenes STM de las superficies de $\text{Cu}(100)$ y $\text{AlF}_3/\text{Cu}(100)$ no muestran signos de contaminación, aún transcurrido un

periodo de tiempo similar al que dura un experimento, de 2-10 horas. La velocidad de deposición se mantuvo en el rango de 2×10^{-2} - 8×10^{-4} MC/s. Los recubrimientos reportados en esta memoria fueron determinados a partir del análisis directo de las imágenes STM para recubrimientos menores a 0.80 MC; y usando la velocidad de evaporación, asumiendo un coeficiente de “*sticking*” constante, para recubrimientos mayores a 0.80 MC.

Para estas experiencias se usaron puntas de tungsteno policristalino, las cuales fueron preparadas por ataque electroquímico, y una vez introducidas en condiciones de UHV, se prepararon rutinariamente mediante ciclos de bombardeo con iones de Ar^+ y recocido utilizando bombardeo electrónico, para mayor detalle ver el punto 1.3.2.

3.3.2 Simulaciones

Las simulaciones Monte Carlo que se presentan en este trabajo son bastante simples, y lo que se pretende con ellas es lograr un mejor entendimiento de los resultados experimentales obtenidos. El modelo que se propone, es una variante del modelo DLA clásico [92,93], en el cual las simulaciones se efectúan sobre una red 2D de simetría cuadrada donde se “siembran” una o más moléculas para obtener de ese modo islas semillas como punto de partida de las simulaciones. Una vez hecho esto, la simulación comienza agregando una ad-molécula en un lugar aleatorio de la superficie. Esta ad-molécula empieza a moverse en una trayectoria aleatoria, hasta llegar a las adyacencias de una isla semilla. Una vez allí, dependiendo del número de “*vecinos*”, la molécula se incorporara a la isla ó continuara su trayectoria aleatoria hasta incorporarse a otra isla. Una vez finalizado este proceso, se agrega otra ad-molécula y se repite el mismo proceso hasta que se finalice la simulación.

Es importante destacar que en nuestro modelo consideramos “*vecinos*” a los primeros y segundos átomos más cercanos, lo cual diferencia nuestro modelo del régimen II propuesto por Zhang y Lagally [61], descrito en el punto 3.2.2. En las diferentes simulaciones que se presentan en este trabajo, se varía el número de “*vecinos*” necesarios para que una molécula quede unida a una isla (congelada), entre 1 (clásico “*hit and stick*” DLA [92,93]) hasta 3. Este número de “*vecinos*” necesarios para

congelar una molécula, será llamado de ahora en adelante “*núcleo crítico*”. De simples consideraciones geométricas, resulta evidente que el uso de un núcleo crítico mayor a 3 es incompatible con el crecimiento de islas ramificadas sobre una red de simetría cuadrada.

La energía de ligadura entre una molécula y una isla, es proporcional al número de vecinos que comparte dicha molécula con la isla. En las simulaciones que se presentan en este capítulo, esto se modela de una manera muy simplificada: si una molécula posee menos vecinos que el núcleo crítico, la molécula es libre de continuar su movimiento ($E_b = 0$); en cambio, si la molécula posee un número igual o mayor de vecinos que el núcleo crítico queda congelada en el sitio donde se encuentra ($E_b = \infty$).

En las simulaciones se asumió una longitud de difusión infinita, es decir, una ad-molécula es libre de moverse a cualquier lugar hasta que se incorpore a una isla o escalón (cuando corresponda), y solamente después que esto ha ocurrido, se deposita otra molécula sobre la superficie. Estas condiciones se asemejan a experimentos con bajas velocidades de deposición o altas temperaturas del sustrato. Como puede observarse en los resultados experimentales de crecimiento de AlF_3 sobre $Cu(100)$ a temperatura ambiente, la rápida decoración de los escalones es un indicativo de que la situación real *no* está muy alejada de las simulaciones.

Vale la pena destacar que nuestra intención con las simulaciones Monte Carlo *no* es simular el crecimiento, sino verificar ciertas ideas básicas sobre el mismo. Por ejemplo, una diferencia entre nuestros experimentos y el modelo, es que este último *no* permite la nucleación de nuevas islas debido a lo cual los centros de nucleación (islas semillas) deben ser añadidas antes de empezar la simulación. A pesar de ello, las tendencias generales del crecimiento, como efectos de sombra entre las islas del sustrato, pueden ser explorados satisfactoriamente con el modelo propuesto.

3.4 Crecimiento de AlF_3 sobre $Cu(100)$ en función del recubrimiento

Con la idea en mente de estudiar las etapas iniciales de crecimiento del sistema $AlF_3/Cu(100)$, se realizaron experimentos STM en función del recubrimiento. En la

Figura 3.3(a), se muestra la superficie luego de la deposición de 0.05 MC de AlF_3 . En esta etapa los escalones del substrato están completamente decorados por islas y solo unas pocas islas han nucleado en las terrazas, lo cual es indicativo de un alto coeficiente de difusión, el cual promueve la migración de las moléculas de AlF_3 a los escalones. En el inserto de la Figura 3.3(a) se muestra una imagen STM adquirida entre las islas de AlF_3 a un voltaje túnel de +0.02 V. En esta imagen se observa arreglo periódico con simetría cuadrada y distancia a primeros vecinos de 0.26 nm, el cual es consistente con el arreglo atómico de la superficie $Cu(100)$.

La altura aparente de las islas de AlF_3 medidas con el STM es de unos 0.25-0.30 nm, tal cual como se muestran en los perfiles de la Figura 3.3(b). La diferencia de altura entre las islas de AlF_3 y los escalones del cobre, permiten identificar cual de las islas han nucleado en la terraza de arriba o abajo de cada escalón. En la Figura 3.3(b), se muestra dos perfiles adquiridos a lo largo de islas que han nucleado abajo (b.1) y arriba (b.2) del escalón. De un estudio más completo realizado a partir de los perfiles de diversas islas ubicadas en los escalones, se determino que la nucleación de islas de AlF_3 sobre los escalones de $Cu(100)$ procede de una manera más o menos simétrica, es decir la probabilidad de nucleación arriba o abajo del escalón es la misma. Este mecanismo de nucleación en los escalones muestra una clara diferencia con el crecimiento de metales sobre metales, en los cuales el sitio de abajo del escalón suele ser, el sitio preferencial para la nucleación de islas [94-97]. Sin embargo, Farías y colaboradores [67] estudiando el crecimiento de LiF sobre $Ag(111)$, reportaron un mecanismo de crecimiento en los escalones similar al nuestro, y lo atribuyeron a una redistribución de carga de las moléculas en los escalones. Esta redistribución favorecería la absorción de moléculas polares a ambos lados del escalón, y en principio ese mecanismo podría generalizarse para otros aisladores crecidos sobre metales.

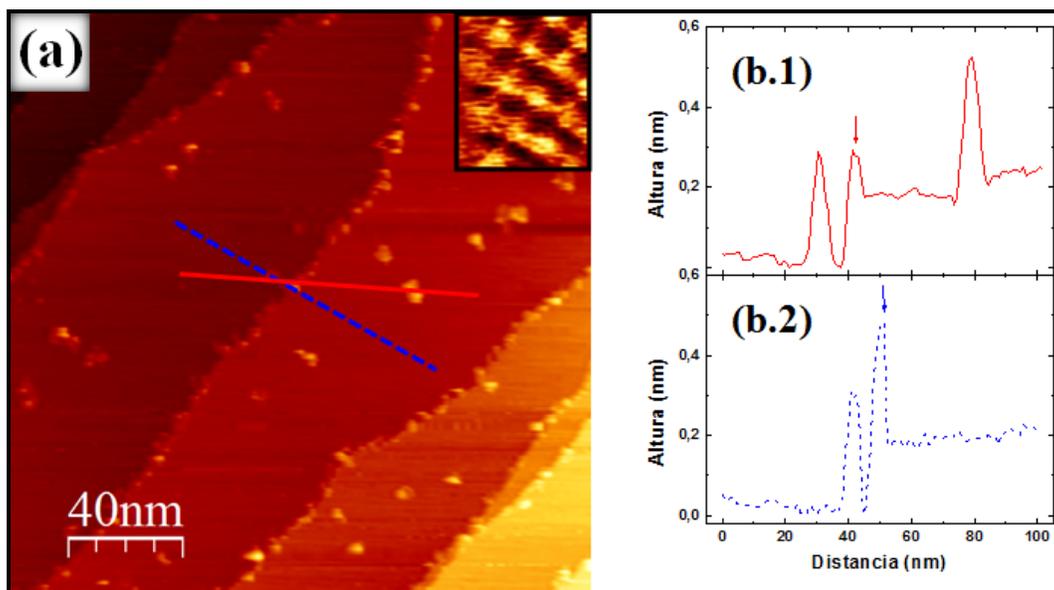


Figura 3.3: (a) Imagen STM ($200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$) adquirida luego de la deposición de 0.05 MC de AlF_3 sobre $\text{Cu}(100)$ a 300 K . La imagen fue adquirida con un voltaje $V_b = +2.5 \text{ V}$ y una corriente túnel $I_t = 0.1 \text{ nA}$. El inserto de la figura muestra una imagen STM ($0.8 \text{ nm} \times 0.9 \text{ nm}$) adquirida entre las islas de AlF_3 adquirida a $V_b = +0.02 \text{ V}$ y $I_t = 1.0 \text{ nA}$. (b) Perfiles típicos adquiridos a lo largo de las líneas mostradas en (a). En ellos se indica con una flecha como determinadas islas han nucleado en abajo y arriba de un escalón (b.1) y (b.2), respectivamente.

Las imágenes STM de las islas de AlF_3 depositadas sobre $\text{Cu}(100)$ fueron adquiridas usando voltajes positivos relativamente altos, es decir, inyectando electrones en la banda de conducción del AlF_3 , lo cual es indicativo del carácter aislador de las películas de fluoruro de aluminio. Durante este estudio no se pudieron adquirir imágenes a voltajes negativos. Cuando se usaban voltajes menores a $+2.50 \text{ V}$ la punta del STM chocaba frecuentemente las islas de AlF_3 durante el escaneo, “barriéndolas” de su lugar inicial. Las imágenes STM adquiridas luego de haber “barrido” las islas de AlF_3 (no mostradas aquí), muestran una superficie típica de $\text{Cu}(100)$ “limpio” en el lugar que ocupaban las islas inicialmente, lo cual sugiere que no existe una reacción química entre las moléculas de AlF_3 y los átomos superficiales de cobre, sino que las mismas más bien se encuentran adsorbidas sobre la superficie del sustrato.

En la Figura 3.4, se muestra una serie de imágenes STM de la evolución de las islas en función del recubrimiento durante el crecimiento de AlF_3 sobre $\text{Cu}(100)$. En las mismas, se observa que nuevas islas nuclean en las terrazas, creciendo lateralmente (crecimiento tipo 2D) con forma fractal. En la Figura 3.4(a) se muestra una imagen

STM de la superficie luego de depositar 0.25 MC de AlF_3 . En esta etapa, la densidad de islas en las terrazas es de 1.4×10^{11} islas por cm^2 , la distancia promedio entre primeros vecinos 17 nm, y la altura aparente de las islas sigue siendo 0.25-0.30 nm.

En la Figura 3.4(b), se muestra una imagen STM de la superficie luego de la deposición de 0.50 MC de AlF_3 . En esta etapa, la altura de las islas se mantiene entre 0.25-0.30 nm, tal cual como puede observarse en el perfil mostrado en el inserto de dicha imagen. Del mismo, se deduce que la superficie superior de las islas de AlF_3 es rugosa, como ha sido reportado para otros fluoruros [66], en clara distinción con la mayoría de las islas formadas durante el crecimiento de metales sobre metales. La densidad de islas nucleadas en las terrazas y la distancia promedio entre primeros vecinos permanece constante, 1.5×10^{11} islas por cm^2 y 17 nm, respectivamente. La densidad de islas constantes con el aumento del recubrimiento es indicativo de que la densidad crítica de nucleación ya había sido alcanzada a 0.25 MC. Finalmente en la Figura 3.4(c), se observa una imagen STM de la superficie luego de la deposición de 1.10 MC de AlF_3 . En esta etapa del crecimiento, el área cubierta es de un 80 %, y un importante número de zonas oscuras aparecen sobre algunas islas cubriendo aproximadamente un 15 % de la superficie. El origen de estas zonas oscuras será explicado más adelante con la Figura 3.6.

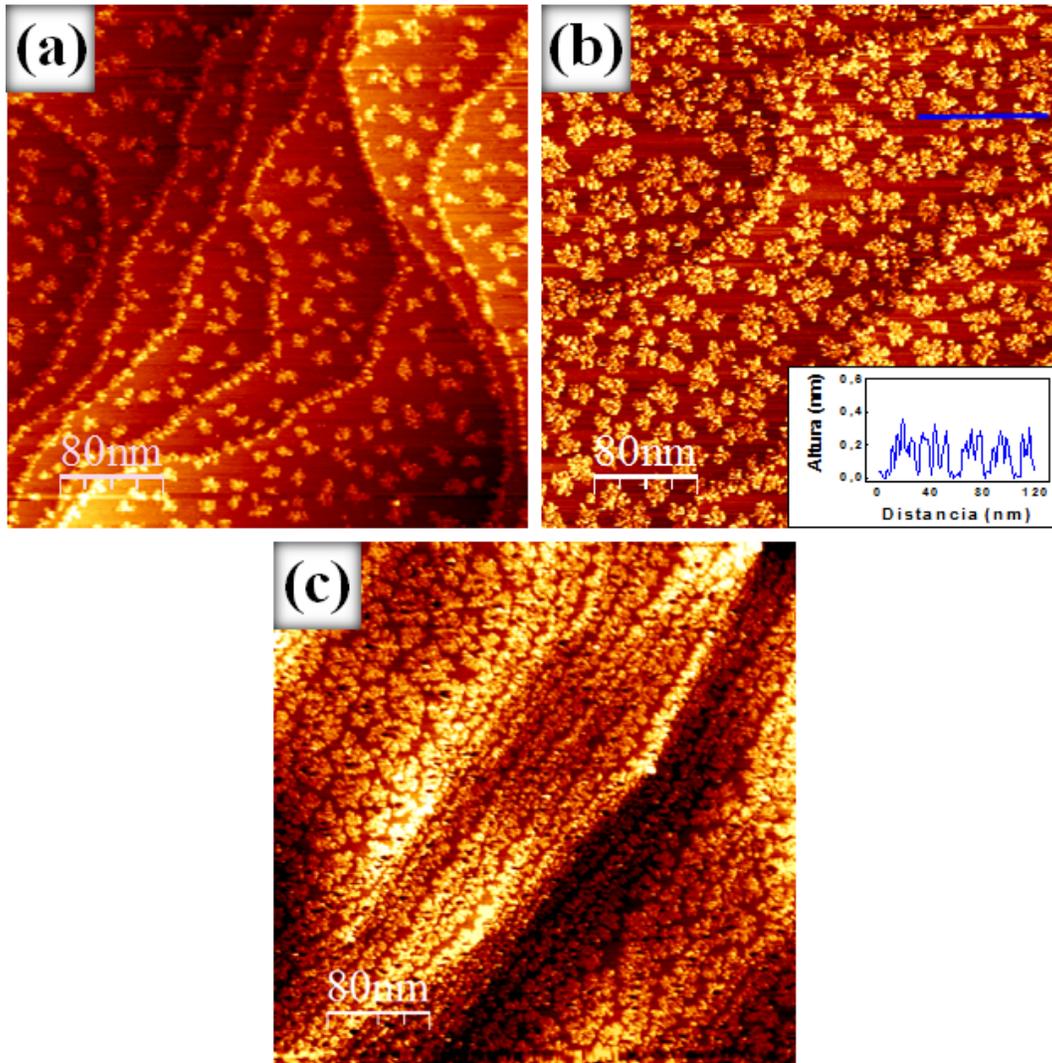


Figura 3.4: Imágenes STM ($400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$) adquirida luego de la deposición de (a) 0.25, (b) 0.50, y (c) 1.10 MC de AlF_3 sobre $\text{Cu}(100)$ a 300 K. Las imágenes fueron adquiridas a $V_b = +2.50 \text{ V}$ y $I_t = 0.10\text{-}0.15 \text{ nA}$. El inserto muestra un perfil de alturas adquirido a lo largo de la línea mostrada en (b).

A partir de un análisis minucioso de la Figura 3.4(b), se puede observar que las islas de AlF_3 crecen a ambos lados de los escalones, tal cual se había hecho notar anteriormente, así como también que existe un menor crecimiento en tamaño de las islas de los escalones respecto a las de las terrazas, aún cuando primeras habían nucleado antes que la mayoría de las islas de las terrazas. Para entender esto, vale la pena recordar

que una vez que la densidad de islas en las terrazas ha alcanzado su valor estacionario, es decir una vez que la distancia de separación entre las islas es menor a la longitud de difusión de las moléculas, el aumento de tamaño de las islas dependerá solo de la densidad local en una dada zona. Por ello, resulta claro que las islas de los escalones crecen más lentamente debido a que las ad-moléculas depositadas en dicha zona tienen que ser repartidas entre un número mayor de islas.

Cuando una molécula arriba a una superficie empieza a difundir siguiendo un camino aleatorio a través de la misma, si no se desorbe, existen dos posibilidades que pueden determinar su destino: (i) la ad-molécula puede unirse a una isla existente, aumentando el tamaño de la misma, o (ii) puede encontrarse con una o más ad-moléculas y nuclear formando una nueva isla estable. Mientras existe nucleación de islas, el número de islas aumenta con el recubrimiento y como consecuencia de ello, la distancia entre islas va disminuyendo con el recubrimiento. Al disminuir la distancia entre islas vecinas, aumenta la probabilidad de que una ad-molécula se una a una isla existente en lugar de nuclear formando una nueva isla. Cuando la densidad de islas es tal, que la distancia de separación entre ellas es igual a la longitud de difusión de una molécula (densidad crítica de islas), se crea un estado estacionario en el cual todas las nuevas moléculas que son depositadas en la superficie pueden difundir para unirse a alguna isla existente antes de encontrarse con otras para nuclear una nueva isla, siendo prácticamente cero la probabilidad de nucleación de una nueva isla. Por ello, en las terrazas “angostas”, de ancho menor que la longitud de difusión de las moléculas de AlF_3 en nuestro experimento 17 nm, la probabilidad de nucleación es prácticamente cero, lo cual origina un crecimiento del tipo “*step-flow*” (crecimiento a partir de los escalones, sin islas en las terrazas), como puede observarse en la Figura 3.5.

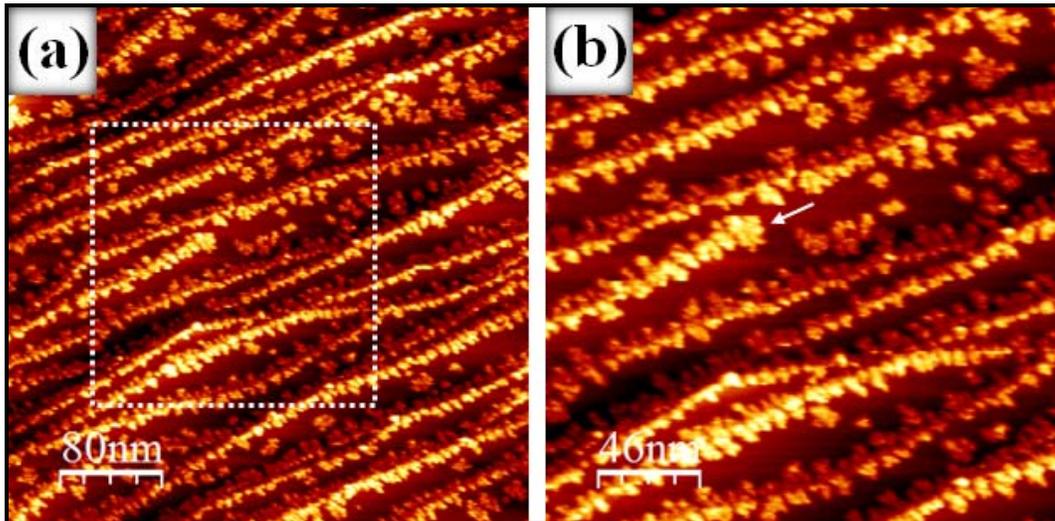


Figura 3.5: Imágenes STM de AlF_3 depositado sobre $Cu(100)$ (a) ($400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$) en una zona con múltiples escalones, (b) ($230\text{ nm} \times 230\text{ nm}$) ampliada de la zona marcada en (a), donde se marca con una flecha una dislocación y a partir de la cual se aprecia como la nucleación de islas solo tiene lugar para terrazas de ancho mayor a 17 nm . Las imágenes fueron adquiridas a $V_b = +2.50\text{ V}$ y $I_t = 0.15\text{ nA}$.

En la Figura 3.5(a), se muestra una amplia zona de la superficie del $Cu(100)$ con múltiples escalones decorados por islas de AlF_3 , en la cual se observa que en las terrazas de menos de 17 nm de ancho *no* existen islas nucleadas en las terrazas. En la Figura 3.5(b), se muestra un acercamiento de la zona marcada en la Figura 3.5(a). En esta imagen se ha marcado con una flecha una dislocación de borde, la cual divide una terraza ancha en dos más delgadas. Del lado de la terraza ancha, es decir, justo a la derecha de la zona donde la dislocación divide dicha terraza en dos, se observan varias islas nucleadas en la terraza. En cambio del lado donde el escalón ha dividido la terraza en dos, no se observa ninguna isla nucleada, como es de esperar en nuestros experimentos para terrazas de ancho menor a 17 nm , razón por la cual en estas terrazas se desarrolla un crecimiento del tipo “*step-flow*”.

Para entender el origen de las zonas oscuras observadas en la Figura 3.4(c), en la Figura 3.6 se muestra una secuencia de imágenes STM adquiridas para recubrimientos de 0.75 MC , donde no existen zonas oscuras, 0.85 y 1.25 MC , donde el aumento de esas zonas es evidente, Figura 3.6(a), 3.6(b) y 3.6(c), respectivamente. Estas zonas se siguen observando “oscuras” incluso a voltajes tan altos como $+10.0\text{ V}$. Teniendo en cuenta

que las imágenes STM contienen tanto información geométrica como electrónica, y el carácter aislador del AlF_3 , resulta lógico interpretar esas zonas oscuras como islas de AlF_3 de dos o más alturas atómicas. Esta interpretación es soportada por el incremento de las zonas oscuras observada al aumentar la cantidad de AlF_3 depositado. Por lo tanto, para recubrimientos mayores a 0.80 MC se presenta un régimen de crecimiento tipo 3D.

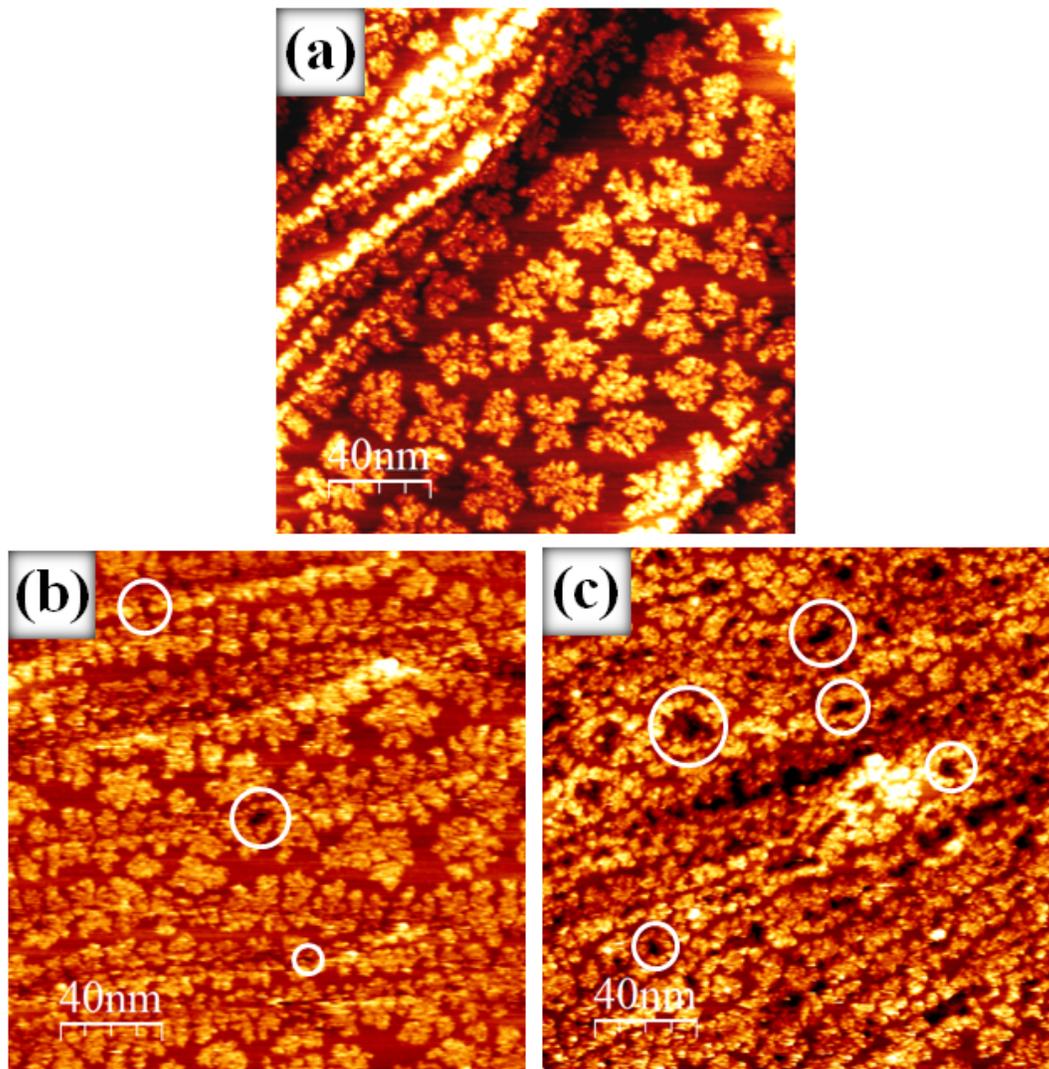


Figura 3.6: Imágenes STM ($200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$) adquirida luego de la deposición de (a) 0.75, (b) 0.85, y (c) 1.25 MC de AlF_3 sobre $Cu(100)$ a 300 K. Como una guía visual, se han marcado algunas de las zonas oscuras con círculos en las imágenes (b) y (c). Las imágenes fueron adquiridas a $V_b = +2.50 \text{ V}$ y $I_T = 0.10\text{-}0.15 \text{ nA}$.

Como se mencionó en el apartado 1.4, cuando se adquiere una imagen STM en el modo de corriente constante, durante el barrido lateral la punta se aproxima o aleja de la muestra para mantener el valor de corriente prefijado. En las zonas oscuras debido al carácter aislador de la película de AlF_3 el microscopio detecta una disminución de la corriente túnel, por lo cual se reduce la distancia punta-muestra (a pesar de que estas zonas son las más altas de la muestra), debido a esto la probabilidad de “chocar” la punta aumenta considerablemente. Por esta razón *no* se pudo adquirir imágenes a recubrimientos mayores a 1.25 MC.

Una vez estudiado el crecimiento de AlF_3 en función del recubrimiento, vale la pena detenerse a analizar un aspecto importante relativo a la forma de las islas, la transición de forma de compacta a fractal observada al aumentar el recubrimiento. Mientras que en la Figura 3.3(a), se observa que la forma de las islas es compacta, a mayores recubrimiento se observa que la forma de las islas es claramente fractal, por ejemplo en la Figura 3.6(a). Para entender más claramente ésta transición, en la Figura 3.7 se muestra una serie de imágenes STM en las que se observa la evolución de la forma de las islas con el recubrimiento.

Durante las primeras etapas del crecimiento, las islas de AlF_3 son exclusivamente compactas en su forma (Figura 3.7(a)), luego de una mayor deposición, las islas comienzan a crecer en tamaño, y conforme lo hacen, empiezan a desarrollar formas del tipo fractal (ramificadas aleatoriamente). En la Figura 3.7(b), se observa que las islas más grandes parecieran estar formadas por otras islas más pequeñas. Este mecanismo se repite para mayores recubrimientos, como se muestra para recubrimientos de 0.30 y 0.70 MC, Figura 3.7(c) y 3.7(d), respectivamente. Las islas más grandes parecen estar formadas por agregados de pequeñas islas compactas de tamaño menor o igual a un tamaño crítico, $A_c \sim 2.50$ nm, lo cual corresponde al área que ocuparía un círculo de 2.50 nm de diámetro, y el cual estaría ocupado aproximadamente por unas 100 moléculas de la fase estable del AlF_3 , conocida usualmente como $\alpha-AlF_3$ [98,99]. Conforme aumenta el tamaño de la islas, su forma se vuelve más irregular, mostrando claramente formas fractales (ver Figura 3.7(c)-3.7(d)).

Una transición de forma de compacta a fractal similar a esta, fue reportada por Müller y colaboradores [2] en sus estudios sobre islas de *Cu* depositadas sobre *Ni*(100). Ellos explicaron este comportamiento como el resultado de deformaciones de compresión experimentadas por las islas de *Cu* debido al desacople o “*mis-match*” entre las redes del substrato y las islas (+2.58 %). Este tipo de transición en la forma, producto de esfuerzos, había sido predicha anteriormente por Tersoff y Tromp [8]. En su trabajo, Müller y colaboradores [2] propusieron la evolución del perímetro de las islas en función del recubrimiento, como un factor importante para determinar cuando se produce la transición de forma en las islas. Mostraron que al producirse un cambio en el modo de crecimiento, de compacto a fractal, se observa un cambio en la pendiente de la curva perímetro vs. tamaño de las islas.

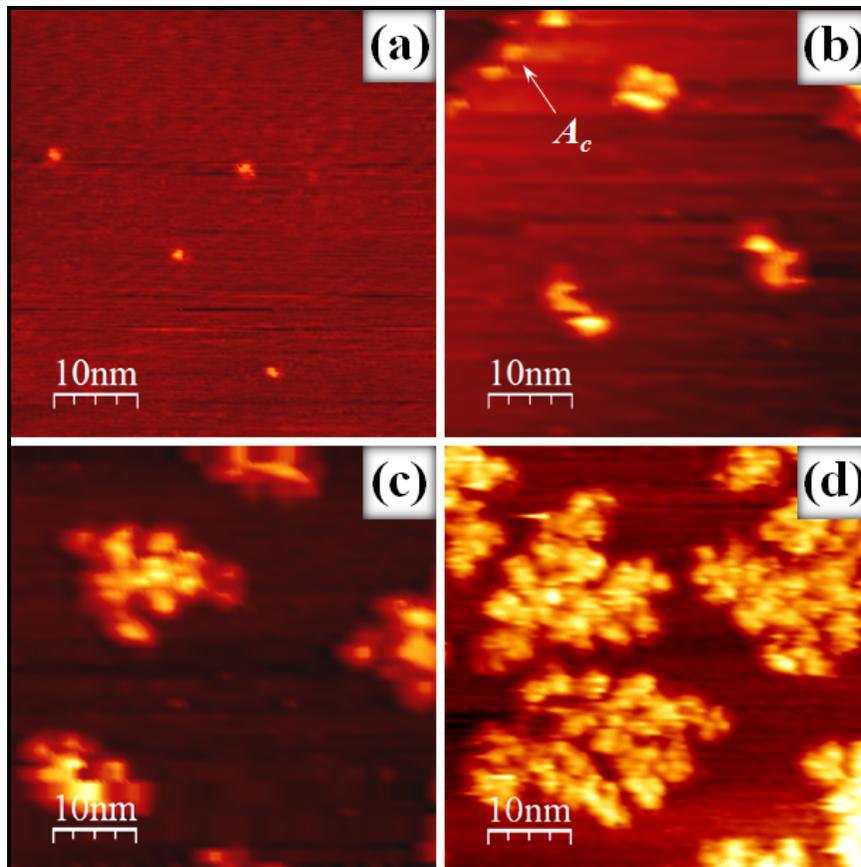


Figura 3.7: Imágenes STM (50 nm × 50 nm) de AlF_3 depositado sobre *Cu*(100) a 300 K, (a) 0.02, (b) 0.05, (c) 0.30, y (d) 0.70 MC. En (b) se ha señalado una isla de tamaño crítico A_c . Las imágenes fueron adquiridas a $V_B = +2.50$ V y $I_T = 0.10-0.15$ nA.

Como se había mencionado a comienzos de este capítulo, el crecimiento de islas con forma fractal sobre superficies con simetría cuadradas, ha sido reportado solo unas pocas ocasiones, presentándose este tipo de crecimiento principalmente sobre superficies con simetría triangular. Sin embargo, vale la pena preguntarse: ¿es el “*mis-match*” entre las redes del sustrato y las islas la única forma de explicar la transición de forma de las islas observada sobre superficies con simetría cuadrada?. En la Figura 3.8(a), se muestran resultados de la evolución del perímetro de las islas obtenido a partir de nuestras simulaciones Monte Carlo. Como se explicó en el punto 3.3, las simulaciones son enteramente cinéticas, no se ha considerado ningún tipo de esfuerzo producto del “*mis-match*” entre las redes del sustrato y las islas [8], ni tampoco fuerzas de largo alcance. El único parámetro que cambia para las diferentes curvas, es el núcleo crítico (número de vecinos necesarios para congelar una ad-molécula), de 1 a 3. Con la particularidad, de considerar como “*vecinos*” a los primeros y segundos vecinos de una molécula.

La evolución del perímetro para el caso de núcleo crítico 1 (ver Figura 3.8(a)) muestra una clara dependencia lineal en función del tamaño de la isla a lo largo de todo el proceso de crecimiento. Sin embargo, para los casos de núcleo crítico 2 y 3, se observa que existe un tamaño crítico por debajo del cual ocurre una desviación. En vez de ser lineal, la dependencia va con la raíz cuadrada del tamaño de la isla, como se observa claramente para el caso de núcleo crítico 3 por debajo de un tamaño de aproximadamente 200 moléculas. Müller y colaboradores [2], mostraron que dicha desviación es una evidencia de una transición de forma en las islas, lo cual estaría indicando que cuando a las moléculas les es permitido tener cierta movilidad alrededor de los bordes de las islas (núcleo crítico 2 y 3), estas mostraran una transición de forma de compacta a fractal. Debido a que nuestras simulaciones solo consideran factores geométrico, dicha transición puede ser entendida sin consideraciones de esfuerzos producto del “*mis-match*” entre las redes del sustrato y las islas.

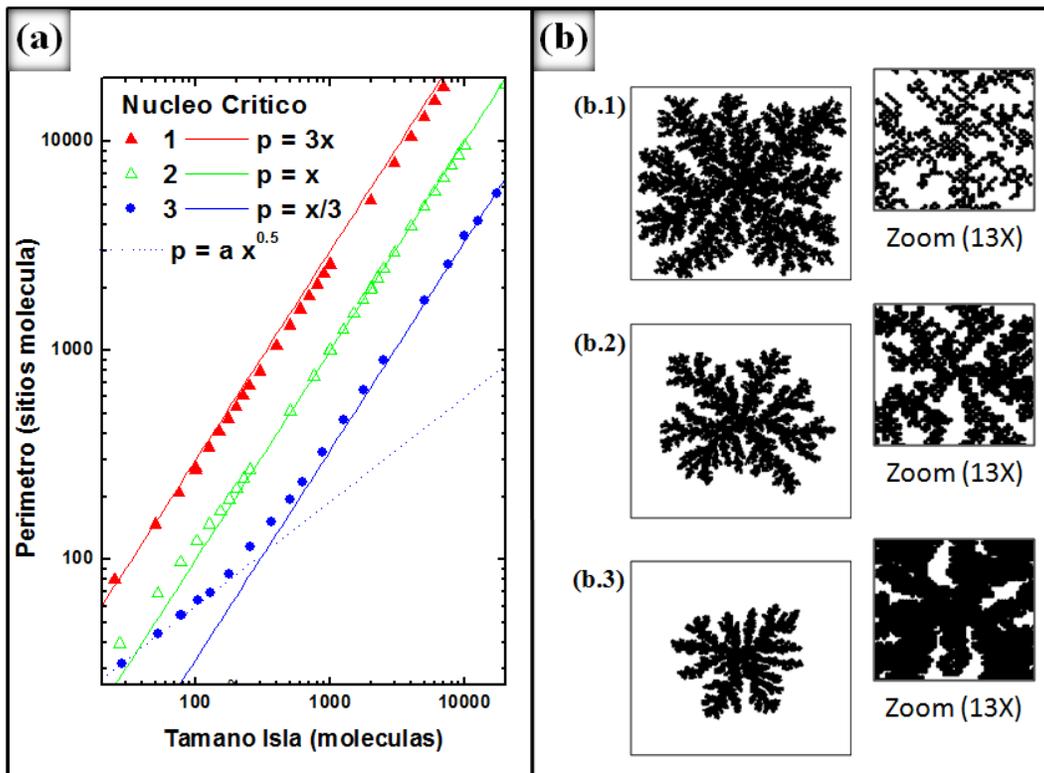


Figura 3.8: (a) Evolución del perímetro vs. el tamaño de la isla para diferentes energías de ligadura. Las líneas son para una guía visual, “no” han sido ajustadas. En la leyenda “p” es el perímetro, “x” el tamaño de la isla, y “a” una constante. (b) Tomas instantáneas de las simulaciones Monte Carlo desarrolladas para núcleos críticos: 1 (b.1), 2 (b.2), y 3 (b.3). Los insertos a la derecha muestran un acercamiento de 13X.

En la Figura 3.8(b), se muestran tomas instantáneas de las simulaciones Monte Carlo realizadas con diferentes condiciones de núcleo crítico, 1 (b.1), 2 (b.2) y 3 (b.3). Vale la pena destacar que las 3 imágenes presentadas en esta figura tienen la misma cantidad de moléculas. Como es de esperar, los brazos que caracterizan el crecimiento ramificado de las diferentes simulaciones, son más gruesos a medida que aumenta el número crítico. No obstante, el punto principal que nos permitirá entender las diferentes pendientes mostradas en la Figura 3.8(a), es el número de moléculas que se necesita en cada simulación para empezar a desarrollar las formas ramificadas. Como se puede observar en los insertos de la Figura 3.8(b), el desarrollo de los brazos ramificados se ve retardado a medida que se aumenta el núcleo crítico. Para el caso de núcleo crítico 1 (inserto de la Figura 3.8(b.1)) puede observarse que el desarrollo de los brazos ramificados comienza a partir de la deposición de las primeras moléculas,

mientras que al aumentar el núcleo crítico (insertos de la Figura 3.8(b.2) y (b.3)) las islas crecen de forma compacta hasta un tamaño a partir del cual empiezan a desarrollar formas ramificadas. Esto también puede observarse en la evolución del perímetro para las curvas de núcleos crítico 2 y 3 de la Figura 3.8(a), las cuales muestran un alejamiento cada vez más evidente del comportamiento lineal mostrado para el caso de núcleo crítico 1. Finalmente, vale la pena destacar que la simulación que mejor se ajusta a nuestros resultados experimentales es la realizada con núcleo crítico 3. En ella se observa que el tamaño máximo de las islas con forma compacta es de aproximadamente 200 moléculas, tamaño a partir del cual resulta evidente el cambio de pendiente en la curva. En nuestros experimentos el tamaño crítico hasta el cual las islas tienen un crecimiento de forma compacta, es de aproximadamente 100 moléculas.

Sin embargo, la forma de las islas observadas experimentalmente rara vez tienen una forma tan simétrica como las 3 mostradas en la Figura 3.8(b), esto podría deberse presumiblemente a que durante los experimentos existen varias islas creciendo simultáneamente. Con el fin de simular una situación más parecida a nuestros resultados experimentales, se realizaron simulaciones en las que se permitió que varias islas coexistieran en una terraza y compitieran con las islas de los escalones por las nuevas ad-moléculas que van depositándose durante el crecimiento. Para ello, resultó necesario “sembrar” islas antes de comenzar la simulación, ya que en nuestro modelo *no* es posible la nucleación de nuevas islas. De este modo, las islas sembradas fueron ubicadas en cada uno de los centros de masa de las islas observadas en la imagen STM de la Figura 3.9(a). El resultado de estas simulaciones para el caso de núcleo crítico 3, se muestra en la Figura 3.9(b).

En la Figura 3.9, se observa claramente como nuestras simulaciones pueden reproducir satisfactoriamente la mayoría de las características del crecimiento de AlF_3 sobre $Cu(100)$. Por un lado, las simulaciones muestran que el menor crecimiento observado en las islas de los escalones se debe a la mayor densidad de islas presentes en los escalones. Por otro lado, el efecto de tener varias islas creciendo de forma simultánea corta el desarrollo de ciertas ramificaciones debido a la “sombra” producida

por islas vecinas, rompiendo así con la simetría observada en la Figura 3.8(b). En conclusión, nuestras simulaciones Monte Carlo muestran que la mayoría de las características del crecimiento de AlF_3 sobre $Cu(100)$, este último de geometría cuadrada, pueden ser entendidas en base a la alta movilidad de las ad-moléculas en las terrazas y la posibilidad de moverse por los bordes de las islas para encontrar un sitio energéticamente más favorable, sin considerar ningún tipo de esfuerzos producto del “*mis-match*” de ambos materiales.

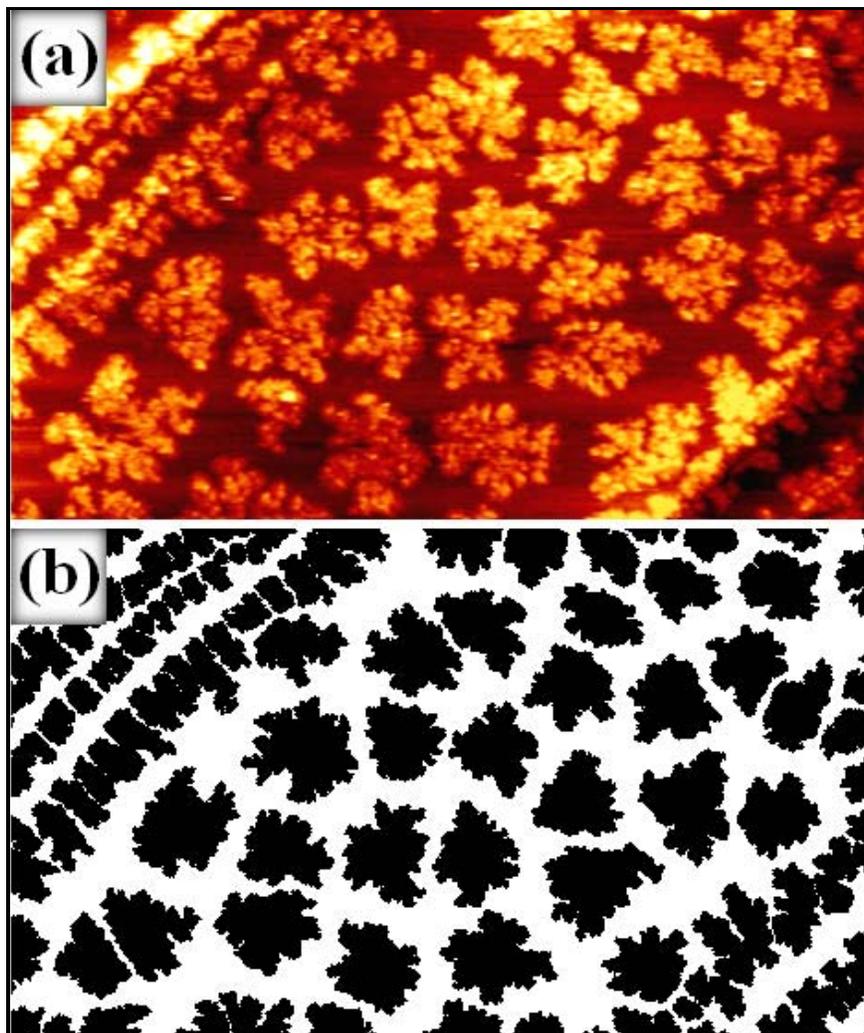


Figura 3.9: (a) Imagen STM ($200 \text{ nm} \times 120 \text{ nm}$) luego de la deposición de 0.75 MC de AlF_3 sobre $Cu(100)$ a 300 K . La imagen fue adquirida a $V_B = +2.50 \text{ V}$ y $I_T = 0.10 \text{ nA}$. (b) Simulación Monte Carlo con núcleo crítico 3, en la cual se “*sembraron*” islas en los centros de masa de las islas mostradas en (a).

3.5 Comentarios finales

En este capítulo se estudiaron las etapas iniciales de crecimiento de AlF_3 sobre $Cu(100)$ a temperatura ambiente haciendo uso de la microscopia de efecto túnel y simulaciones Monte Carlo. Se mostró que en las etapas iniciales de crecimiento las moléculas de AlF_3 decoran por completo ambos lados de los escalones del sustrato. Para recubrimientos de aproximadamente 0.05 MC, las islas de las terrazas muestran una transición de forma de compacta a fractal, formando racimos de islas de tamaño crítico, $A_c \sim 2.50$ nm. A mayores deposiciones, las islas de una altura atómica, van creciendo lateralmente (crecimiento tipo 2D) hasta un recubrimiento de 0.80 MC, momento a partir del cual el modo de crecimiento pasa a ser del tipo 3D, con las islas creciendo en altura. Por medio de simulaciones Monte Carlo se mostró las islas de los escalones crecen más lentamente debido a la mayor densidad de islas presentes en los escalones. Por otro lado, la forma de las islas puede ser explicada en base al efecto “sombra” que se origina al tener varias islas creciendo de forma simultánea. El acuerdo entre la simulación MC que realizamos y nuestros resultados experimentales nos permiten concluir que el crecimiento fractal de las islas de AlF_3 en este sistema es producto de la difusión y la sombra generada por las islas crecientes. En ningún caso encontramos evidencia de fuerzas de largo alcance como ha sido propuesto para este tipo de sistemas.

Capítulo 4 *Efectos de la temperatura sobre las películas de AlF_3*

4.1 Introducción

Como se había mencionado en el capítulo anterior, la deposición de moléculas sobre un sustrato es un proceso de no-equilibrio, debido a lo cual la forma de las islas depende principalmente de razones cinéticas. La nucleación y el crecimiento son procesos que se encuentran en constante competencia. El resultado de esta competencia viene determinado por la difusión superficial (área superficial promedio migrada por una ad-molécula en función del tiempo) y la velocidad de evaporación (átomos depositados por unidad de tiempo y área) [100]. Con el aumento del recubrimiento, la densidad de núcleos estables aumenta hasta que se alcanza la densidad crítica de nucleación. Después de ello, todas las moléculas que sean depositadas sobre la superficie se incorporarán a las islas existentes, siendo prácticamente nula la probabilidad de nuclear una nueva isla. En esta etapa, las moléculas migran una cierta distancia que suele llamarse longitud de difusión promedio A_d , la cual depende de la temperatura y velocidad de evaporación. A bajas temperaturas, A_d es pequeña y se alcanza una alta densidad crítica de nucleación. Con el aumento de la temperatura, A_d aumenta y la densidad crítica de nucleación disminuye.

La forma de las islas es determinada tanto por la anisotropía direccional de A_d , como por la relajación de las moléculas en los bordes de las islas, A_l [92,100]. En este capítulo se muestra que se puede modificar la morfología de las nanoestructuras mediante la variación de la temperatura del sustrato durante la evaporación, o a partir de un recocido del mismo después de la deposición. Más específicamente, se estudia el crecimiento de AlF_3 sobre una superficie de $Cu(100)$ a 250 K, y se compararán dichos resultados con los obtenidos a temperatura ambiente. Por otro lado, se muestran los

efectos producidos en la morfología de las islas variando la temperatura de la muestra entre 300-700 K una vez finalizada la evaporación.

4.2 Efectos de la temperatura durante el crecimiento

Para realizar los experimentos a bajas temperaturas, se usó un sistema experimental denominado “*TIREMISU*”, ubicado en el Laboratorio de Superficie de la Universidad Autónoma de Madrid (LASUAM), y el cual se encuentra a cargo de los Doctores José María Gallego y Roberto Otero. Este sistema experimental está equipado con un microscopio STM comercial (marca *SPECS* [101]) de temperatura variable operando en condiciones de UHV. El sustrato de *Cu(100)* se limpió mediante ciclos de bombardeo con iones de Ar^+ y posterior recocido a 900 K, tal cual como se describe en el punto 0. Las películas de fluoruro de aluminio fueron depositadas “*in situ*”, sobre la superficie de *Cu(100)* manteniendo la presión base de la cámara de UHV por debajo de 5×10^{-10} mbar. La velocidad de deposición usada se mantuvo igual para todos los experimentos, 1.7×10^{-3} MC/s, mientras que la temperatura del sustrato de *Cu(100)* durante las evaporaciones fue variado entre 250 y 300K.

En la Figura 4.1, se muestran imágenes STM de la superficie del *Cu(100)* luego de depositarle 0.30 MC de AlF_3 a una temperatura de (a) 250 y (b) 300 K. En la Figura 4.1(a), se observa que la densidad de islas en las terrazas es 2.1×10^{11} islas por cm^2 , la distancia promedio entre primeros vecinos es 15 nm y la altura aparente de las islas es 0.25-0.35 nm, tal como puede verse en el inserto de la misma. Si se comparan estos resultados con los obtenidos a 300 K, Figura 4.1(b), se observa una disminución en la distancia entre primeros vecinos y un aumento de 25 % en la densidad de islas en las terrazas. Esto se debe, a que una disminución en la temperatura provoca una menor movilidad de las ad-moléculas sobre la superficie y un aumento en la probabilidad de que una ad-molécula difundiendo sobre la superficie se encuentre con otras, originando un mayor número de islas sobre la superficie (densidad de islas) [100].

Por otro lado, el área recubierta por moléculas en la Figura 4.1(a) pareciera ser mayor a la observada en la Figura 4.1(b). Esto sumado a que los perfiles de altura (ver

insertos de las Figura 4.1(a) y 4.1 (b) muestran que las islas **no** han crecido en altura, parecieran contradecir la afirmación de que ambas figuras presentan el mismo recubrimiento. Esta “aparente” contradicción, se debe a que las islas más ramificadas *parecen* ocupar mayor área a simple vista, tal cual como se observó con las simulaciones Monte Carlo mostradas en la Figura 3.8(b).

Para observar más detalladamente la forma de las islas, en la Figura 4.2 se muestran imágenes ampliadas de la superficie del $Cu(100)$ luego de depositarle 0.30 MC de AlF_3 a una temperatura de (a) 250 y (b) 300 K. En ellas se observa claramente que al disminuir la temperatura de deposición se originan islas más ramificadas. Esto puede entenderse en base a la frecuencia de salto en el borde de una isla k_s , la cual es proporcional a la temperatura del substrato, $k_s \propto \exp[-V_s/k_B T]$, donde V_s es la barrera de energía potencial para saltar de un sitio a otro y k_B la constante de Boltzmann. Si la temperatura es lo suficientemente baja para que la molécula **no** pueda moverse, k_s tiende a cero, desarrollándose así islas ramificadas con brazos de 1 átomo de espesor como lo predice el modelo “*hit-and-stick*” DLA [92]. En cambio, si la temperatura es lo suficientemente alta, las moléculas pueden moverse por el borde de la isla buscando un sitio energéticamente más favorable, lo cual provoca islas menos ramificadas con brazos de mayor espesor.

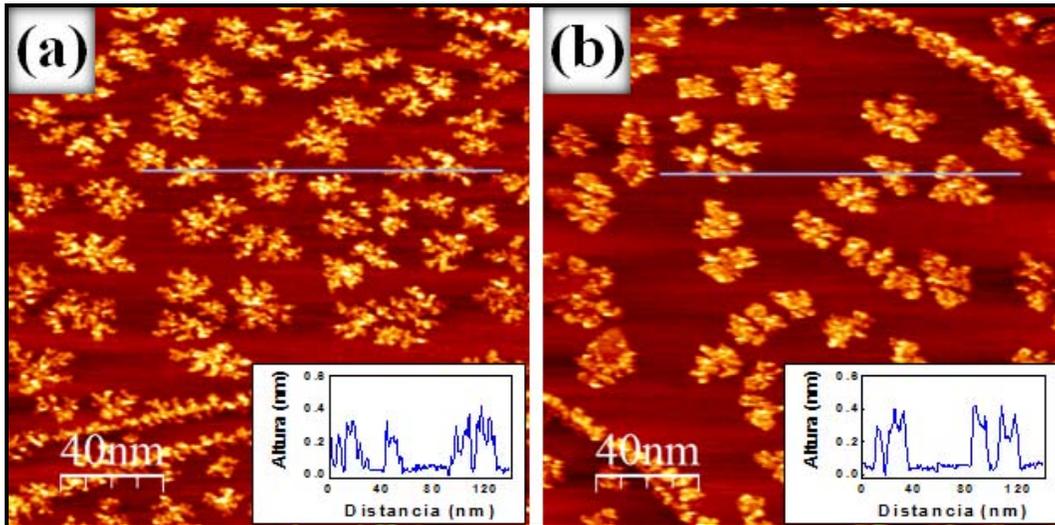


Figura 4.1: Imágenes STM (200 nm × 200 nm) adquirida luego de la deposición de 0.30 MC de AlF_3 sobre $Cu(100)$ a una temperatura de (a)250, y (b) 300 K. El inserto de cada imagen muestra el perfil de alturas adquirido a lo largo de la línea mostrada en la misma. Las imágenes fueron adquiridas a $V_B = +2.50$ V y $I_T = 0.60$ nA.

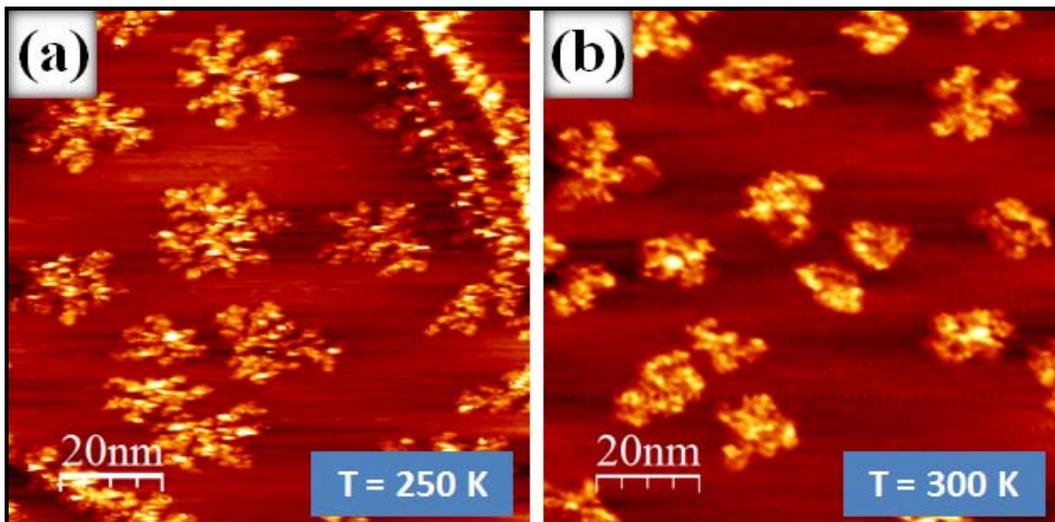


Figura 4.2: Imágenes STM (100 nm × 100 nm) adquirida luego de la deposición de 0.30 MC de AlF_3 sobre $Cu(100)$ a una temperatura de (a)250, y (b) 300 K. Las imágenes fueron adquiridas a $V_B = +2.50$ V y $I_T = 0.60$ nA.

4.3 Efectos de la temperatura durante un recocido

Los experimentos que se presentan en este punto se realizaron en 3 cámaras diferentes utilizando 5 técnicas de caracterización: espectroscopia electrónica de pérdida de energía (EELS), espectroscopia de electrones Auger (AES), dispersión de átomos

neutros con energías térmicas (TEAS), difracción de electrones de baja energía (LEED) y microscopia de efecto túnel (STM). Mientras que los experimentos EELS y AES se realizaron en el LASUI en un equipo experimental a cargo de la Dra. Silvia Montoro, los experimentos TEAS, LEED y STM fueron realizados en el LASUAM. Los experimentos TEAS y LEED se realizaron en un sistema experimental denominado “DANYELA” a cargo del Dr. Juan José de Miguel, y los experimentos STM fueron llevados a cabo en el sistema experimental denominado “TIREMISU” a cargo de los Doctores José María Gallego y Roberto Otero. El AlF_3 fue depositado sobre una superficie de $Cu(100)$ siguiendo el mismo procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.

En la Figura 4.3, se muestran dos espectros de EELS correspondientes a la superficie de cobre limpio y cubierto con una película delgada de AlF_3 (2-3 MC). En la curva correspondiente a la superficie de cobre se observa el pico característico del plasmón a 8.50 eV, sobre el fondo correspondiente a las pérdidas por excitaciones de electrones a la banda de conducción típicas de una superficie metálica. El pico del plasmón y el fondo desaparecen por completo luego de haberse depositado la película de AlF_3 . La ausencia de excitaciones por debajo de 11 eV evidencia la presencia de una banda prohibida (“*band-gap*”) en la película de AlF_3 . Este resultado se encuentran en buen acuerdo con lo reportado por Sanchez y colaboradores [82], en sus estudios de crecimiento de películas delgadas de AlF_3 sobre $Al(111)$. Este “*band-gap*”, explica porque las islas de 2 MC o más, aparecen representadas como zonas oscuras en las imágenes STM, incluso a voltajes tan altos como +10 V. Sin embargo, el hecho de que las islas de 1 MC puedan ser *observadas* por el STM normalmente, aún a voltajes menores que el “*band-gap*” (+2.5 V), estaría indicando que para las islas de una altura atómica, el “*band-gap*” del AlF_3 **no** se encuentra completamente desarrollado, tal y como ha sido reportado para el crecimiento de otros aislantes. [66,102,103].

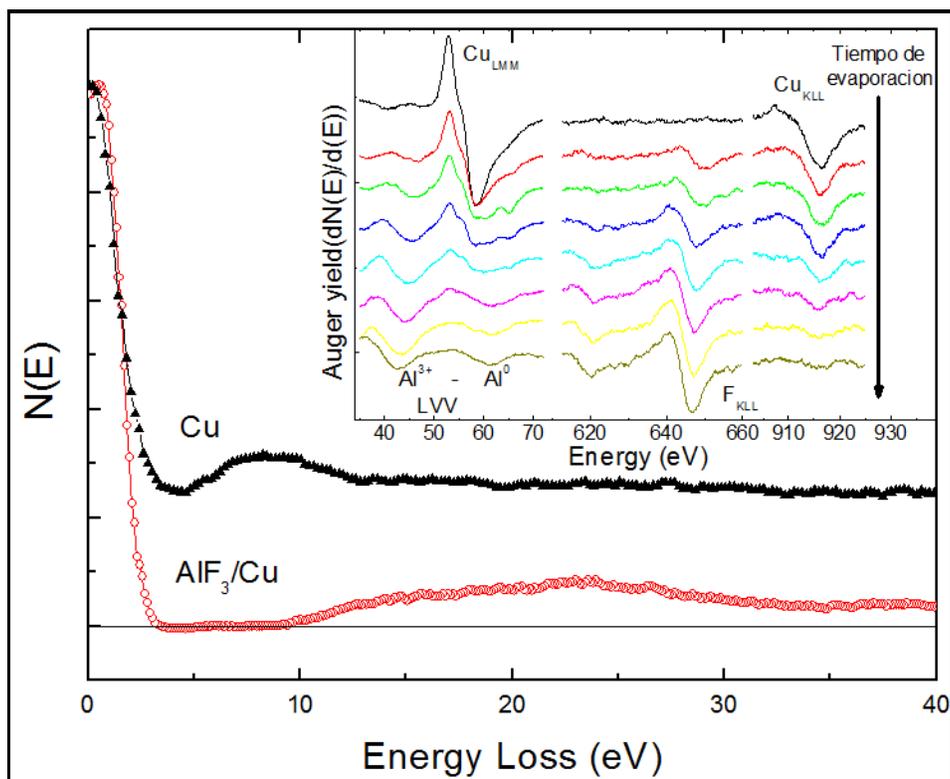


Figura 4.3: Espectros EELS de la superficie de cobre, limpio y con una película de 2 MC de AlF_3 . El inserto muestra varios espectros AES adquiridos en función del tiempo de evaporación.

En el inserto de la Figura 4.3, se muestran espectros Auger de las películas de AlF_3 crecidas sobre el $Cu(100)$, en función del tiempo de evaporación. El primer espectro, de arriba a abajo, muestra los picos Auger de Cu_{LMM} (~ 60 eV) y Cu_{KLL} (~ 918 eV) característicos de una superficie de cobre limpia. A medida que aumenta la cantidad de AlF_3 depositado sobre la superficie los picos del cobre se atenúan, apareciendo los picos Auger (F_{KLL} (~ 650 eV) y Al_{LVV} (~ 43 y ~ 65 eV)) del flúor y del aluminio, respectivamente. Como puede observarse en los últimos espectros Auger, en la zona del aluminio se observan 2 picos, uno correspondiente a aluminio en la matriz de AlF_3 en ~ 43 eV y otro correspondiente a aluminio en estado metálico en ~ 65 eV [104]. La aparición del pico de Al metálico durante el crecimiento e irradiación de la película de AlF_3 se debe a que bajo irradiación electrónica, el fluoruro de aluminio presenta radiólisis, es decir desorción del fluoruro con la consecuente formación de aluminio metálico [78-81]. Debido a esta radiólisis que presenta el fluoruro de aluminio cuando es bombardeado con electrones, es necesario extremar las precauciones durante

las mediciones que involucren bombardeo de la película de fluoruro con electrones energéticos. Por ello, se considero pertinente verificar si el calentamiento de la muestra por bombardeo electrónico ejerce algún tipo de cambio en las películas de fluoruro aluminio. Dichos resultados se compararon con el calentamiento realizado solamente con radiación (sin diferencia de potencial entre muestra y filamento).

En la Figura 4.4 se muestra la evolución de las películas de AlF_3 en función de la temperatura para dos modos diferentes de calentamiento. Las graficas muestran la evolución de las alturas de los picos Auger del Cu , F , Al^{3+} y Al^0 en función de la temperatura, cuando el calentamiento se realiza con y sin bombardeo electrónico. Mostrando la radiólisis del AlF_3 desde el comienzo del calentamiento con bombardeo electrónico. En cambio, cuando el calentamiento es realizado sólo por radiación, **no** se observa ningun cambio hasta 700 K aproximadamente, temperatura a partir de la cual comienza la desorción del AlF_3 . Este resultado muestra la estabilidad de la película de fluoruro ante el calentamiento por radiación hasta 700 K, y la extrema sensibilidad de la misma al calentamiento con bombardeo electrónico.

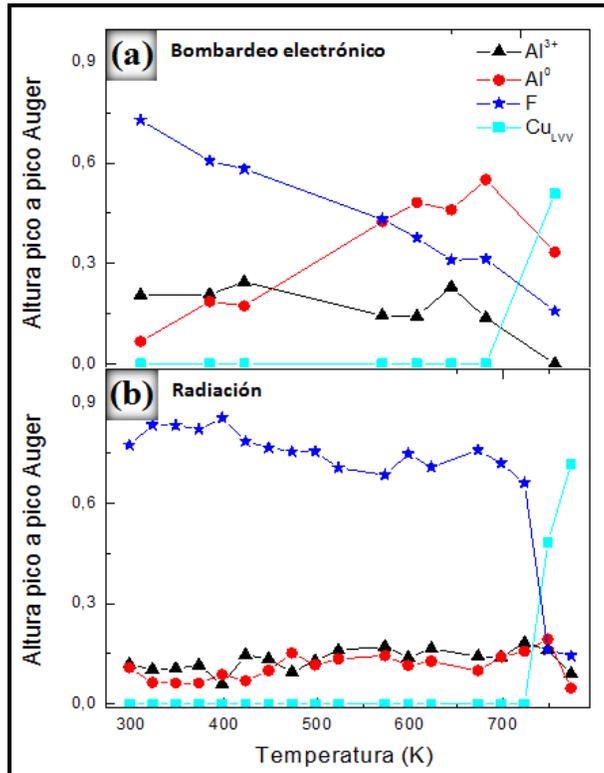


Figura 4.4: Evolución de las alturas pico a pico de las señales AES de Al, F, y Cu con la temperatura, cuando el calentamiento de la muestra se realiza con bombardeo electrónico (a), ó radiación (b). Los espectros AES fueron adquiridos a una energía de 2 keV y una densidad de corriente de 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

A partir de este estudio en adelante, todos los experimentos de calentamiento se realizaron solo por radiación, excluyendo cualquier tipo de bombardeo electrónico. En la Figura 4.5(a) se muestra la evolución de la intensidad del haz de He difractado durante el crecimiento de AlF_3 sobre $\text{Cu}(100)$ y su posterior calentamiento. En la primera etapa del experimento, se observa que con el aumento de la cantidad de AlF_3 depositado disminuye la reflectividad del haz de He, desde $t = 0$ s correspondiente a la superficie de cobre limpia, hasta $t \approx 1200$ s en el cual el recubrimiento es de 1 MC aproximadamente. Cuando la intensidad del haz de He se hizo nula ($t \approx 1200$ s) se realizó un LEED de la superficie, mostrando la desaparición del patrón LEED característico de la superficie limpia de $\text{Cu}(100)$, Figura 4.5(b), lo cual indica una pérdida del orden de largo alcance en la superficie.

Una vez terminada la etapa de evaporación se realiza un recocido de la superficie $AlF_3/Cu(100)$. A $t \approx 1600$ segundos (s), se calienta la muestra hasta una temperatura de 400 K, al **no** observarse ningún cambio en la intensidad de la señal TEAS ($I_{He} = 0$) se aumenta la temperatura hasta 500 K. A $t \approx 2300$ s, se observa una subida rápida, casi vertical, de la intensidad del haz de He hasta $t \approx 2425$ s, momento a partir del cual la intensidad no sube más, razón por la cual se deja enfriar la muestra. Desde $t \approx 2450$ s, la señal TEAS se recupera con el enfriamiento de la muestra hasta alcanzar el 55 % del valor inicial a temperatura ambiente ($t \approx 3000$ s), evidenciando cambios en la superficie luego del calentamiento a 500 K. Por otro lado, el LEED realizado sobre esta superficie muestra un patrón de puntos característicos de la superficie del $Cu(100)$ limpia, Figura 4.5(c), lo cual está indicando que parte de la superficie del cobre ha quedado al descubierto.

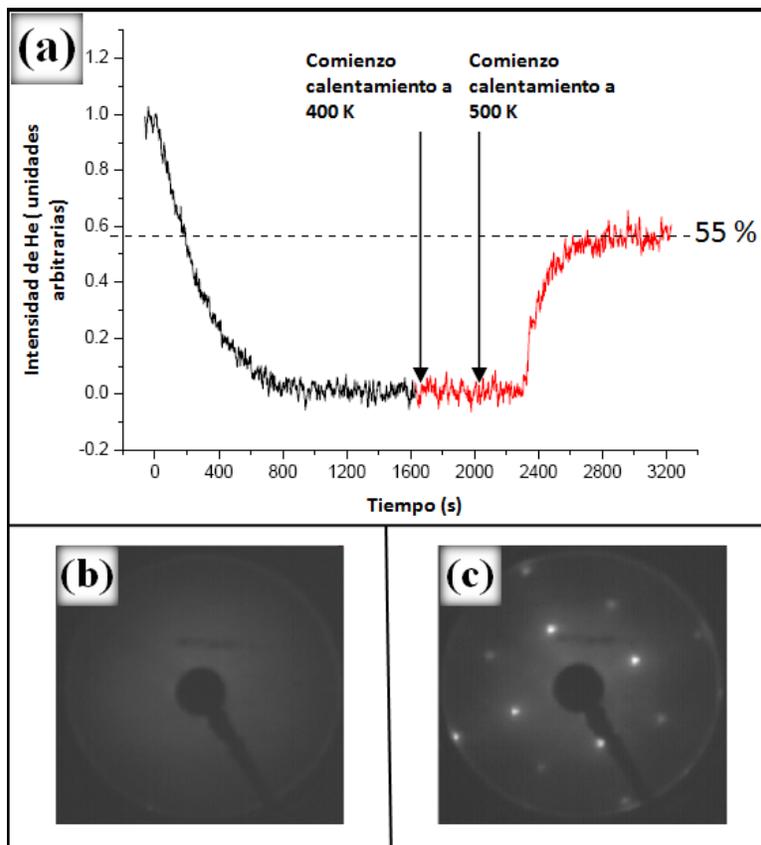


Figura 4.5: (a) Evolución de la reflectividad TEAS durante el crecimiento del AlF_3 (aprox. 0 – 1000 s) y posterior calentamiento en dos pasos, a 400 y 500 K. Imágenes LEED luego de, (b) depositar AlF_3 y (c) calentar la muestra.

Los resultados LEED y TEAS, a primera vista muestran diferencias con los estudios previos de desorción realizados con AES. En los estudios Auger se observó que la película era estable hasta temperaturas de 700 K, mientras que LEED y TEAS evidencian cambios a partir de los 500 K. Mientras que una posibilidad es que a 500 K ocurran cambios estequiométricos y la sensibilidad de AES no permita determinar las modificaciones observadas con LEED y TEAS, otra es que estos cambios se produzcan manteniendo la estequiometría (cambios estructurales), lo cual no puede ser detectado por AES. Para clarificar este punto se recurrió a mediciones STM.

En la Figura 4.6, se muestra una serie de imágenes STM luego de la deposición de 0.30 MC de AlF_3 sobre $Cu(100)$, adquiridas sin haber realizado ningún tipo de calentamiento a la muestra (a), y luego de un calentamiento a 500 (b), 575 (c) y 675 K (d). En estas imágenes, se observan cambios de forma en las islas en función de la temperatura: redondeadas y rectangulares, Figura 4.6(b) y 4.6(c), respectivamente. Finalizando con la desorción de las islas de AlF_3 a una temperatura de 675 K (Figura 4.6(d)), en muy buen acuerdo con la temperatura de desorción obtenida a partir de los experimentos AES mostrados en la Figura 4.4.

Como se menciona, antes de la desorción del AlF_3 se observan modificaciones importantes en la morfología de las islas. Así, en la Figura 4.6(b) adquirida luego de un recocido de la superficie a 500 K, se observa que las islas se han “redondeado” perdiendo el carácter ramificado observado en Figura 4.6(a). Este resultado brinda una pista para entender la aparente discrepancia entre los experimentos TEAS/LEED y AES. Las diferencias observadas en la morfología de las islas a temperatura ambiente y 500 K (ver Figura 4.6(a) y 4.6(b), respectivamente) son indetectables por AES, ya que el área cubierta por las islas de fluoruro en ambos casos es la misma. Sin embargo, la extrema sensibilidad de TEAS a los cambios de forma en las islas (relación perímetro/área), hacen a esta técnica idónea para detectar las diferencias entre ambas configuraciones.

En los experimentos TEAS, la dependencia de la sección eficaz de dispersión difusa (Σ) con la forma del objeto hace que un grupo de átomos ordenados aleatoriamente en forma ramificada tengan una mayor Σ , que la correspondiente a esos

mismos átomos ordenados en un arreglo compacto. Esta dependencia de Σ con la forma de los objetos nos permite sugerir que el aumento que se observa en la intensidad del haz de *He* difractado luego de calentar la superficie *AlF₃/Cu(100)* a 500 K se produce justamente por el cambio en la forma de las islas observado con STM. De forma análoga pueden entenderse los experimentos LEED.

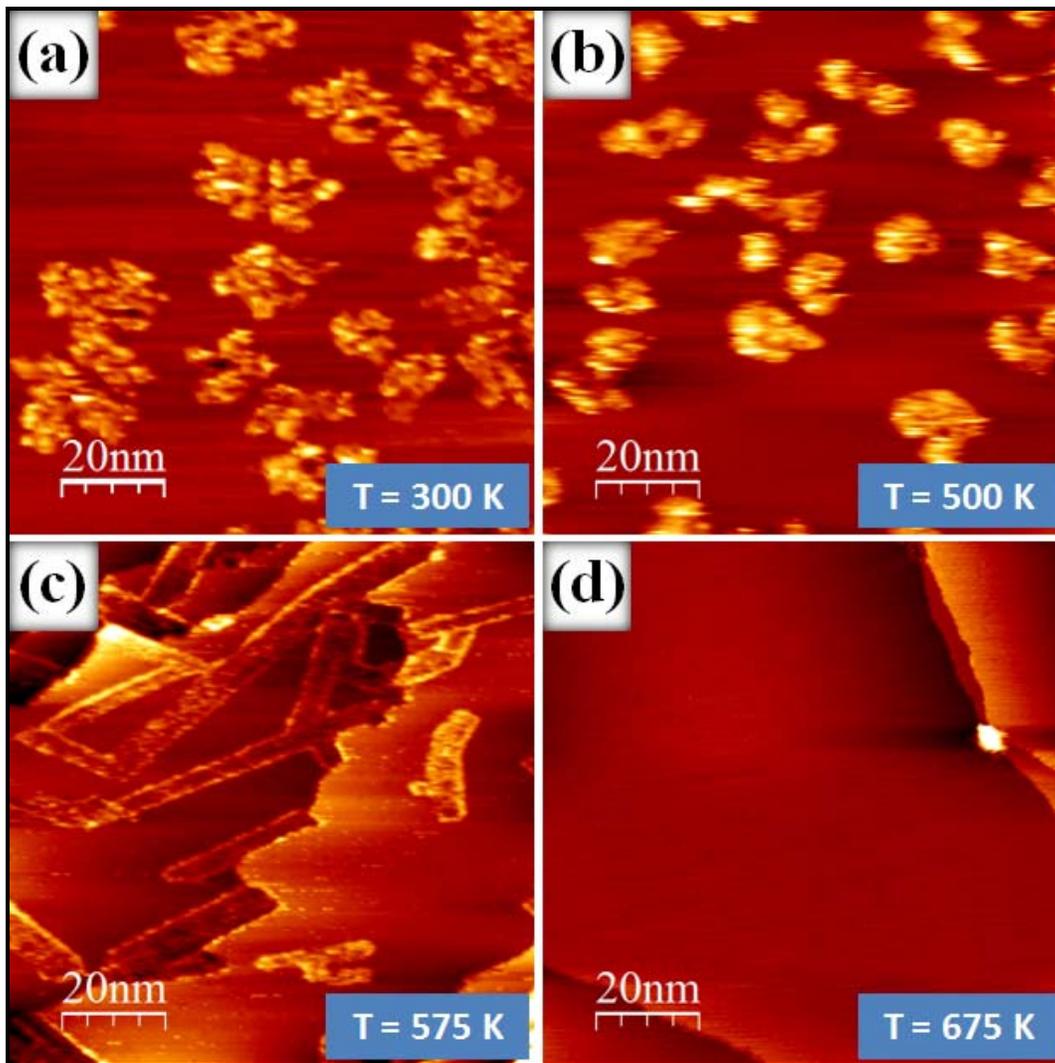


Figura 4.6 : Imágenes STM (100 nm × 100 nm) adquiridas luego de la deposición de 0.30 MC de AlF₃ sobre Cu(100) depositado a temperatura ambiente, sin recocido (a), y luego de recocidos a 500 (b), 575 (c) y 675 K (d). Todas las imágenes fueron adquiridas a temperatura ambiente con las siguientes condiciones (a) y (b) $V_B = +2.70$ V y $I_T = 0.70$ nA; (c) $V_B = +0.60$ V y $I_T = 0.60$ nA y (d) $V_B = +0.30$ V y $I_T = 0.60$ nA.

En resumen, existe una T crítica alrededor de los 500 K a partir de la cual se produce un reordenamiento de las islas, las cuales se observan más “redondeadas” reduciendo así el área efectiva cubierta. Los experimentos STM, AES, TEAS y LEED muestran que existen 2 temperaturas críticas: $T_{1C} \sim 500$ K, para la cual ocurre un reordenamiento sin desorción de material y $T_{2C} \sim 700$ K, para la cual se produce la desorción total del fluoruro sin descomposición del mismo. Sin embargo, existe una tercer temperatura crítica para la cual se observan cambios en la superficie de $AlF_3/Cu(100)$ sólo observable mediante la técnica STM.

En la Figura 4.6(c), se observan cambios en la morfología de las islas luego del recocido a 575 K. En este caso, las mismas ya **no** decoran continuamente los escalones y muestran formas rectangulares. Estas islas tienen un ancho de 3-6 nm, y en las imágenes STM presentan los bordes con un brillo más intenso, siendo la altura aparente de estos bordes de unos 1.5-2.0 nm. Es importante destacar, que antes del calentamiento a 575 K. **no** es posible adquirir imágenes STM a voltajes menores de +2.50 V, sin embargo luego del calentamiento se pueden adquirir a voltajes tan bajos como +0.10 V. Este resultado es una clara evidencia de la disminución del “*band-gap*” de las islas, lo cual estaría sugiriendo un cambio en la composición de las mismas.

Por otro lado, también se observan importantes cambios en los escalones. Mientras que antes de calentar los escalones se encuentran completamente decorados por islas ubicadas a ambos lados del mismo (arriba y abajo del escalón), luego del calentamiento se pierde la continuidad en la decoración de los escalones, observándose principalmente islas del lado de abajo de los mismos. Por otro lado, algunos escalones presentan una trayectoria tipo “*zig-zag*”, lo cual se ha resaltado con una línea blanca en uno de los escalones de la Figura 4.7. Vale la pena destacar que nucleadas en estos escalones se observan islas rectangulares que siguen las mismas direcciones de los bordes de los mismos. Debido a ello, **no** puede descartarse la posibilidad que algunos átomos de *Cu* provenientes de los escalones “*puedan*” haberse incorporado a las islas.

En el inserto de la Figura 4.7 se muestra una distribución estadística de la orientación de las islas rectangulares mencionadas. En la misma se observan dos picos a 40 y 150° aproximadamente, los cuales coinciden con las direcciones (110) medidas en las imágenes con resolución atómica (no mostradas aquí). Estos resultados permiten afirmar que las islas formadas luego de calentar la superficie $AlF_3/Cu(100)$ a 575 K se orientan preferencialmente a lo largo de las direcciones (110) del sustrato.

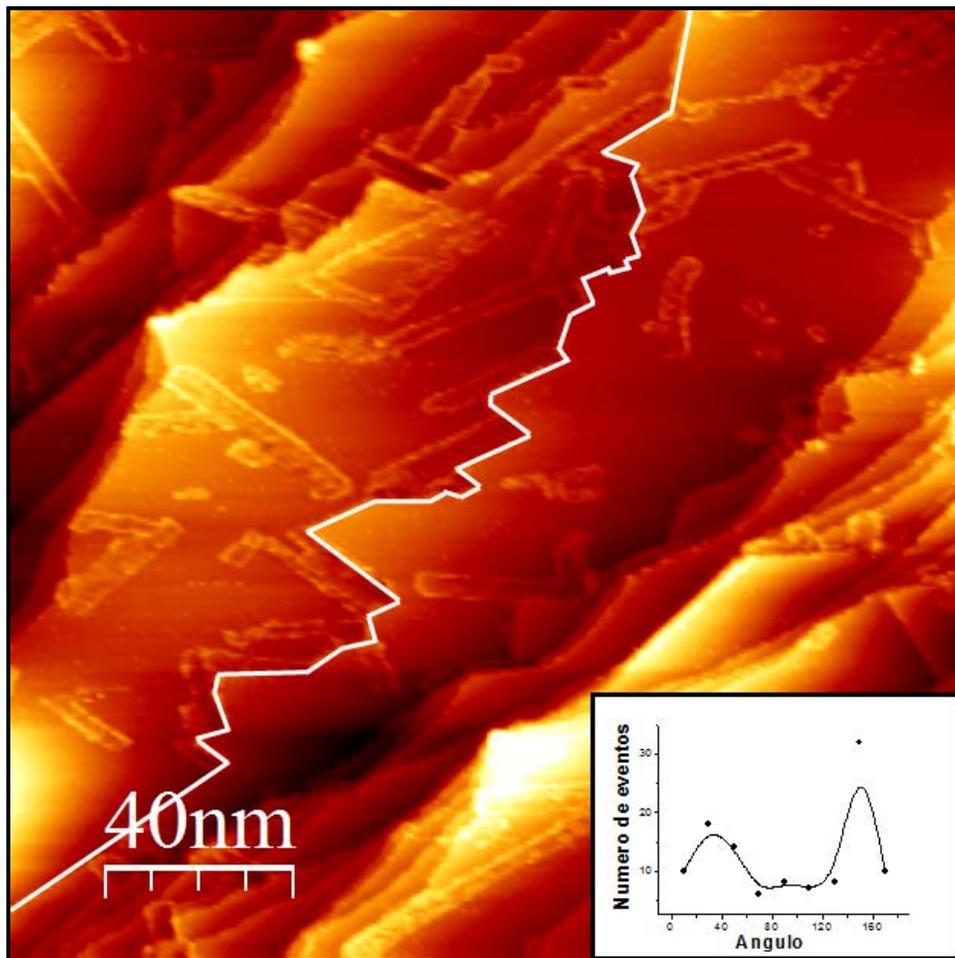


Figura 4.7: Imagen STM (200 nm × 200 nm) adquirida luego de la deposición de 0.30 MC de AlF_3 sobre $Cu(100)$ depositado a temperatura ambiente, y luego de recocidos a 575 K. En la misma se resalta con una línea el borde de un escalón. La imagen fue adquirida a temperatura ambiente con las siguientes condiciones: $V_B = +0.60$ V y $I_T = 0.60$ nA. En el inserto se muestra una distribución estadística del ángulo de las islas rectangulares, la cual muestra dos picos en las direcciones (110) del $Cu(100)$.

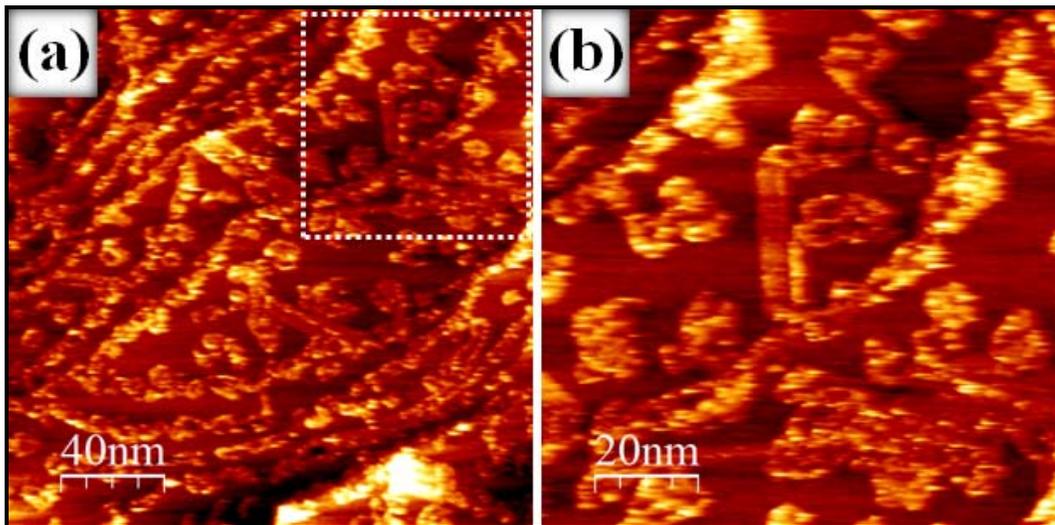


Figura 4.8: (a) Imagen STM (200 nm \times 200 nm) adquirida luego de la deposición de 0.60 MC de AlF_3 sobre $Cu(100)$ depositado a temperatura ambiente y luego de recocido a 525 K. (b) Zoom (100 nm \times 100 nm) de la zona marcada en (a). Las imágenes fueron adquiridas a temperatura ambiente y con las siguientes condiciones: $V_b = +2.50$ V y $I_T = 0.50$ nA.

El cambio de forma en las islas es un proceso paulatino, que permite observar una etapa intermedia donde las islas rectangulares coexisten con otras de forma irregular, lo cual se observa en la Figura 4.8. Vale la pena destacar que en esta etapa los escalones permanecen decorados por islas y no presentan trayectorias zigzagueante como las observadas en la Figura 4.7.

4.4 Comentarios finales

En este capítulo se estudia el efecto de la temperatura durante el crecimiento de AlF_3 sobre $Cu(100)$ y posterior al mismo, usando 5 diferentes técnicas experimentales. Por un lado, se observa que al disminuir la temperatura del sustrato durante la evaporación de AlF_3 (250 K) aumenta la densidad de islas respecto a lo observado a temperatura ambiente, y a su vez presentan formas más ramificadas. Mediante un análisis combinado de experimentos AES, TEAS, LEED y STM se observa que luego de un recocido a 500 K las islas muestran formas “redondeadas”. Si el recocido se realiza a 575 K, las islas presentan formas rectangulares y evidencian un cambio en la estructura electrónica, ya que es posible adquirir imágenes a voltajes tan bajos como

+0.10 V. Finalmente, luego de un recocido a 675 K las islas de AlF_3 se desorben por completo de la superficie.

Conclusiones

En este trabajo de tesis se estudian superficies nanoestructuras generadas mediante dos procesos diferentes: el bombardeo con iones de gases nobles y la deposición de un material sobre una superficie dada. Específicamente, superestructuras generadas sobre *HOPG* mediante bombardeo con iones de Ar^+ y películas delgadas de fluoruro de aluminio evaporadas sobre una superficie de $Cu(100)$. Si bien la técnica de caracterización principal de este trabajo es la microscopía de efecto túnel (STM), a lo largo del mismo se usan otras 4 técnicas complementarias: espectroscopia electrónica de pérdida de energía (EELS), espectroscopia de electrones Auger (AES), dispersión de átomos neutros con energías térmicas (TEAS) y difracción de electrones de baja energía (LEED). Así como también se realizan simulaciones Monte Carlo para lograr un mejor entendimiento de los resultados experimentales.

Del estudio de la superficie de *HOPG* bombardeado con iones de Ar^+ a una energía de 5 keV y una dosis de 4×10^{10} iones/cm², se mostró:

- La coexistencia de una superestructura del tipo Moiré y una $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ “*ring-like*”. Lo cual aporta evidencia experimental que las superestructuras $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, al menos las tipo “*ring-like*”, pueden formarse aún cuando exista una rotación de la última capa del grafito.
- Se propuso un modelo para explicar el origen de la superestructura “*honeycomb*” a partir de la superposición de dos superestructuras $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ “*spot-like*”. Según nuestro modelo, una de las superestructuras más comúnmente reportadas para la superficie de grafito, la tipo “*honeycomb*”, **no** es una superestructura en sí misma, sino más bien el resultado de la superposición de dos superestructuras $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ “*spot-like*”.

Del estudio de crecimiento de fluoruro de aluminio sobre $Cu(100)$ en función del recubrimiento, se mostró que:

- A bajos recubrimientos, ~ 0.05 MC, las islas de las terrazas muestran una transición de forma de compacta a fractal, formando “clusters” de islas de un tamaño crítico $A_c \sim 2.50$ nm.
- Las islas de fluoruro de aluminio crecen lateralmente (crecimiento tipo 2D) hasta un recubrimiento de 0.80 MC, momento a partir del cual las islas comienzan a crecer en altura, cambiando a un crecimiento tipo 3D.
- Por medio de simulaciones Monte Carlo se demuestra que la mayoría de las características del crecimiento pueden ser entendidas sobre la base de factores geométricos y cinéticos. En ningún caso encontramos evidencia de fuerzas de largo alcance como ha sido propuesto para este tipo de sistemas.

Del estudio de la influencia de la temperatura durante y posterior al crecimiento de fluoruro de aluminio sobre $Cu(100)$, se mostró que:

- Realizar el crecimiento con el substrato a una temperatura de 250 K produce una mayor densidad de islas, las cuales presentan una forma más ramificada, que aquellas crecidas a 300 K.
- El calentamiento realizado con bombardeo electrónico produce radiólisis en las películas de AlF_3 , es decir la desorción de fluoruro dejando en la superficie una capa de aluminio metálico. Esto **no** ocurre cuando el calentamiento se realiza solo por radiación.
- Posterior al crecimiento, las islas de AlF_3 pueden modificarse mediante un recocido “sin bombardeo electrónico”, destacándose los siguientes cambios: A 500 K, ocurre un reordenamiento de las islas las cuales adquieren formas más redondeadas. A 575 K, las islas muestran un drástico cambio en su morfología, presentando formas rectangulares y una evidente disminución del

“band-gap”. A 700 K, las islas se desorben por completo de la superficie del cobre.

Apéndice A: Teoría de la microscopia de efecto túnel

A.1 Introducción

Desde la invención del microscopio de efecto túnel, en 1981, por Gerd Binnig (alemán) y Heinrich Rohrer (suizo) en los laboratorios de la IBM en Zürich (Suiza), la microscopía y espectroscopia de efecto túnel se han convertido en herramientas fundamentales para el estudio de materiales a escala nanométrica. Sin embargo, para poder hacer un análisis preciso de las imágenes STM, es necesario una descripción del potencial del electrón en la región túnel entre la punta y la superficie de la muestra, así como también una detallada descripción de los estados electrónicos de la muestra y de la punta y determinar la función de onda de los electrones túnel en la región de túnel. Desgraciadamente, desde el punto de vista teórico, este problema es extremadamente difícil de resolver, dada el número de variables involucradas en el mismo. A esto se suma la dificultad de inferir la especie química y la forma como están ordenados los últimos átomos de la punta. Más aun, la punta y la muestra pueden interactuar de forma tan intensa, que la punta, el gap y la muestra debieran ser considerados como un sistema completo, y *no* como sistemas separados unidos por débiles interacciones [105]. Por esa razón, los análisis teóricos de los experimentos STM se encuentran condicionados por algún tipo de hipótesis que simplifique el número de variables que describe el sistema.

En este capítulo revisaremos los conceptos fundamentales de las uniones túneles, repasaremos los principales formalismos y simplificaciones más comúnmente usados en simulaciones teóricas del STM. Estos conceptos nos permitirán entender los mecanismos físicos envueltos en la microscopia de efecto túnel, y de esa manera tener las herramientas teóricas necesarias para hacer un correcto análisis de los resultados STM.

A.2 Formalismo de Bardeen

La mayor parte de los tratamientos teóricos que se aplican al STM en la actualidad parten del formalismo de Bardeen [106]. Este formalismo fue presentado en 1961 (20 años antes de la invención del STM) por J. Bardeen, quien trató de modelar teóricamente la corriente túnel que fluye entre dos metales (electrodos) separados por una delgada capa de oxido. En el formalismo de Bardeen, también conocido como el formalismo del Hamiltoniano de transferencia, la interacción entre los dos electrodos es lo suficientemente débil como para ser despreciada y la corriente túnel puede ser evaluada desde la autofunciones, Ψ_μ y Ψ_ν , y autoenergías, E_μ y E_ν . Donde, para el caso STM, en el cual uno de los electrodos es una punta y el otro la muestra, Ψ_μ y E_μ son las funciones de onda y energías de los estados de la “punta” en ausencia de la “muestra”; y por otro lado, Ψ_ν y E_ν son las funciones de onda y energías de los estados de la “muestra” en ausencia de la “punta” [105].

En el panel A de la Figura A.1 se muestra el esquema de una unión túnel, en este esquema uno de los electrodos se representa como una punta para ilustrar el caso concreto del STM, sin embargo vale la pena recordar que el formalismo de Bardeen es válido para todo tipo de uniones túnel. En el panel B de la Figura A.1 se muestra el

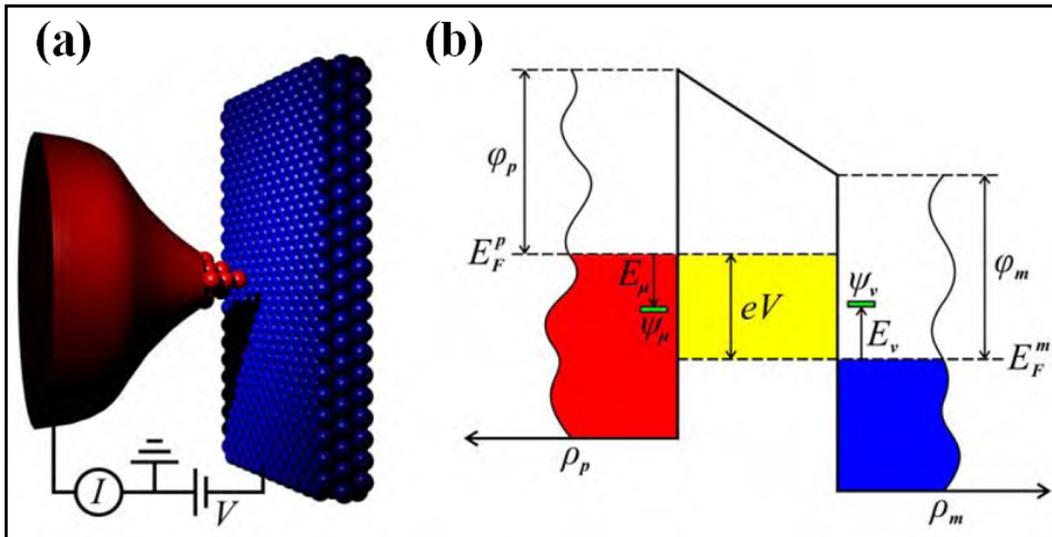


Figura A.1: (a) Esquema representativo de la unión túnel en un STM; (b) Diagrama de energía correspondiente al esquema del panel (a).

diagrama de energía de la unión túnel. En este diagrama el eje vertical representa energía; φ_p , φ_m , E_F^p , E_F^m , ρ_p y ρ_m son las funciones de trabajo, energías de Fermi y densidades de estados (*DOS* del inglés *Density Of States*) de la punta y muestra respectivamente. Cuando la distancia entre los electrodos es lo suficientemente pequeña como para que el solape entre sus funciones de onda sea significativo, la probabilidad de transferencia de electrones entre ellos por efecto túnel empieza a ser apreciable. Sin embargo, en ausencia de voltaje aplicado los niveles de Fermi de los dos electrodos están equilibrados y, a temperatura cero, el principio de exclusión de Pauli impide la transferencia de electrones. A temperaturas finitas no todos los electrones se encuentran por debajo de los niveles de Fermi y esto hace que algunas transferencias sean posibles, pero en ausencia de voltaje aplicado, las transferencias en ambos sentidos se compensan mutuamente y el resultado es el mismo que a temperatura cero: No hay una transferencia neta de electrones en ningún sentido. Sin embargo, al aplicar un voltaje V entre los electrodos, los niveles de Fermi se desequilibran y se abre una ventana en energía de anchura eV en la que sí es posible una transferencia neta de electrones.

Esta transferencia da lugar a la corriente túnel I , que en el formalismo de Bardeen viene dada por:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\nu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (\text{A.1})$$

donde el elemento de matriz túnel viene dado por:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{S_0} d\vec{s} (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*) \quad (\text{A.2})$$

En la ecuación (A.2) la integral debe ser evaluada sobre cualquier superficie que caiga enteramente en la región entre los dos electrodos. La función delta en la ecuación (A.1) implica que el electrón no pierde energía durante el túnel (túnel elástico), en tanto que la función de Fermi-Dirac, $f(E)$, considera que el túnel ocurre desde un estado lleno de la punta hacia un estado vacío de la muestra. El desplazamiento de energías eV es el resultado del voltaje V aplicado [105].

A.2.1 El formalismo de Tersoff-Hamann (Formalismo TH)

J. Tersoff y D. R. Hamann fueron los primeros en aplicar el Hamiltoniano de transferencia de Bardeen al caso del STM [107,108]. La dificultad de ello, era poder evaluar el elemento de matriz $M_{\mu\nu}$ (ecuación (A.2)), o equivalentemente, en modelar la función de onda de la superficie y de la punta. Ellos consideraron el límite de pequeños voltajes V y simplificaron la punta, suponiendo que esta era esférica con un radio de curvatura R y por lo tanto, podría ser descripta solamente por funciones de onda s de simetría esférica. Con esas suposiciones, Tersoff y Hamann obtuvieron las siguientes expresiones para la conductancia túnel:

$$G_t \equiv \frac{I_t}{V_t} \approx 0.1R^2 e^{2kR} \rho_s(\mathbf{r}_t, E_f) \quad (\text{A.3})$$

$$\rho_s(\mathbf{r}_t, E_f) \equiv \sum_v |\psi_v(\mathbf{r}_t)|^2 \delta(E_v - E_f) \quad (\text{A.4})$$

donde $\rho_s(\mathbf{r}_t, E_f)$ es la densidad de estados local (*LDOS*, del inglés *Local Density Of States*) de la superficie de la muestra al nivel de Fermi evaluada en la posición central \mathbf{r}_t de la punta; $k = \hbar^{-1}(2m\phi)^{1/2}$ es la longitud de decaimiento para la función de onda en vacío, y ϕ es la altura de la barrera túnel relativa al nivel de Fermi E_f . Dentro de este modelo, las imágenes topográficas de STM adquiridas a corriente constante tienen una simple interpretación, como contornos de constante LDOS de la superficie, es decir, los cambios en la altura aparente pueden provenir de elementos topográficos de la muestra, de cambios en la estructura electrónica local, o de ambas cosas a la vez.

Dentro del formalismo TH, es posible dar estimaciones aproximadas de un importante número de factores en las imágenes STM. Partiendo de la ecuación (A.3), se puede demostrar que la conductancia túnel está dada por:

$$G_t \equiv \frac{I_t}{V_t} \propto e^{-2kz} = \mathbf{exp}(-1,025\sqrt{\phi z}) \quad \text{con } \phi \text{ en (eV) y } z \text{ en (\AA)} \quad (\text{A.5})$$

por lo cual la conductancia túnel (corriente) decae exponencialmente con la distancia entre la punta y la muestra z . Para valores típicos de ϕ (4eV), un cambio de la distancia

punta-muestra de 1 Å originaria una variación en la corriente de un factor 10. Esto implica que el último átomo de la punta tiende a dominar la corriente túnel [105], y explica la necesidad de mantener correctamente aislado de ruidos y vibraciones el microscopio.

Bibliografía

1. G. Binnig, H. Rocher, *Nobel lecture Physics*, 390 (1986).
2. B. Müller, L. Nedelmann, B. Fischer, H. Brune, J.V. Barth, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2642 (1998).
3. J. Schoonman, *Solid State Ionics* **135**, 5 (2000).
4. M.J. Yacaman, L. Rendón, J. Arenas, M.C. Serra Puche, *Science* **273**, 223(1996).
5. J.C. Cuevas, "*Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*", Elke Scheer. s.l. World Scientific Publishing Company, 2010.
6. W. Lu and C.M. Lieber, *Nature Materials* **6**, 841 (2007).
7. J.R. Heath, P.J. Kuekes, G.S. Snider, R.S. Williams, *Science* **280**, 1716 (1998).
8. J. Tersoff, R.M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2782 (1993).
9. K. Besocke, *Surf. Sci.* **181**, 145 (1987).
10. Thermionics Vacuum Products, (<http://www.thermionics.com>).
11. Pfeiffer Vacuum, (<http://www.pfeiffer-vacuum.com>).
12. Physical electronics, (<http://www.phi.com>).
13. Y. Wang, Y. Ye, K. Wu, *Surf. Sci.* **600**, 229 (2006).
14. F. Liu, Y. Wang, J. Xue, S. Wang, G. Du, W. Zhao, *Radiation Measurements* **37**, 1 (2003).
15. S. Park and C.F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 13 (1986).
16. R.G. Musket, W. McLean, C.A. Colmenares, D.M. Makowiecki, W.J. Siekhaus, *Appl. Surf. Sci.* **10**, 143 (2006).
17. B.L. Rogers, J.G. Shaptera, W.M. Skinner, K. Gascoigne, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 4 (2000).

18. A.H. Sørensen, U. Hvid, M.W. Mortensen, K.A. Mørcha. *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 7 (1999).
19. I. Ekvall, E. Wahlström, D. Claesson, H. Olin, E. Olsson, *Meas. Sci. Technol.* **10**, 11 (1999).
20. C. Schiller, A. Koomans, C. Schönenberger, H. Elswijk, *Surf. Sci.* **339**, L925 (1995).
21. R.D. Young, *Physics Today* **24**, 42 (1971).
22. I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
23. D. Chatarjii, "*The Theory of Auger Transition*", Londres, Academia Press, 1976.
24. D.P. Woodruff, T.A. Delchar, "*Modern Techniques of Surface Science*", Cambridge University Press, 1986.
25. D.J. Hanra, *J. Vacuum Sci. Technol.* **13**, 471 (1976).
26. A. Zangwill, "*Physics at surfaces*", Londres, Cambridge University Press, 1988.
27. W.T. Pong, J. Bendall, C. Durkam, *Surf. Sci.* **601**, 498 (2007).
28. A.T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman, T. Michely, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 215501 (2006).
29. A.T. N'Diaye, J. Coroux, T.N. Plasa, C. Busse and T. Michely, *New Journal of Physics* **10**, 043033 (2009).
30. W.T. Pong, C. Durkan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R329 (2005).
31. M. Kuwabara, D.R. Clarke, D.A. Smithx, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2396 (2005).
32. G.M. Shedd, P.E. Russell, *Surf. Sci.* **266**, 259 (1992).
33. J. Xhie, K. Sattler, M. Ge, N. Venkateswaran, *Phys. Rev. B* **47**, 15835 (1993).
34. P.I. Oden, T. Thundat, L.A. Nagahara, S.M. Lindsay, G.B. Adams, O.F. Sankey, *Surf. Sci.* **181**, 126 (1987).
35. V.J. Cee, D.L. Patrick, T.P. Beebe Jr., *Surf. Sci.* **408**, 141 (1995).
36. Z.Y. Rong, *Phys. Rev. B* **50**, 1839 (1994).

37. T.M. Berhardt, B. Kaiser, K. Rademann, *Surf. Scie.* **408**, 86 (1998).
38. J.M. Soler, A.M. Baro, N. Garcia, H. Rohrer, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 444 (1986).
39. S. Gwo, C.K. Shih, *Phys. Rev. B* **47**, 13059 (1993).
40. J.P. Rabe, M. Sano, D. Batchelder, A.A. Kalatchev, *J. Microsc.* **152**, 573 (1988).
41. H.A. Mizes, J.S. Foster, *Science* **244**, 559 (1989).
42. J. Xhie, K. Sattler, U. Müller, N. Venkateswaran, G. Raina, *Phys. Rev. B* **43**, 8917 . (1991).
43. Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, H. Fukuyama, *Phys. Rev. B* **73**, 085421 (2006).
44. B. An, S. Fukuyama, K. Yokogawa, M. Yoshimura, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 98 . (2001).
45. B. An, S. Fukuyama, K. Yokogawa, M. Yoshimura, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 2439 (1999).
46. P. Simonis, C. Goffaux, P.A. Thiry, L.P. Biro, P. Lambin, V. Meunier, *Surf. Scie.* **511**, 319 (2002).
47. A. Gras-Martí, R. Smith, K. Beardmore, J.J. Jiménez-Rodríguez, V. Konoplev, J. Ferrón, *Comp. Mater. Sci.* **3**, 413 (1995).
48. L.T. Chadderton, H. Montagu-Pollock, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **274**, 239 (1969).
49. R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, *Appl. Phys.* **36**, 3645 (1965).
50. T. Li, B.V. King, R.J. MacDonald, G.F. Cotterill, D.J. O'Connor, Q. Yang, *Surf. Scie.* **312**, 399 (1994).
51. R. Coratger, A. Claverie, A. Chaboun, V. Landry, F. Ajustron, J. Beauvillain, *Surf. Scie.* **262**, 208 (1992).
52. L. Porte, C.H. de Villeneuve, M. Phaner, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1064 (1991).
53. J. Yan, Z. Li, Ch. Bai, W.S. Yang, Y. Wang, W. Zhao, Y. Kang, F.C. Yu, P. Zhai, X. Tang, *J. Appl. Phys.* **75**, 1390 (1994).
54. B. An, S. Fukuyama, K. Yokogawa, M. Yoshimura, *J. Appl. Phys.* **92**, 2317 (2002).

55. C.Y. Liu, H. Chang, A.J. Bard, *Langmuir* **7**, 1138 (1991).
56. Z.Y. Rong, P. Kuiper, *Phys. Rev. B* **48**, 17427 (1993).
57. E. Bourelle, Y. Tanabe, E. Yasuda, Sh. Kimura, *Carbon* **39**, 1557 (2001).
58. J.R. Hahn, H. Kang, *Phys. Rev. B* **60**, 6007 (1999).
59. P.L. Giunta, S.P. Kelty, *J. Chem. Phys.* **114**, 1807 (2001).
60. K.F. Kelly, N.J. Halas, *Surf. Sci.* **416**, L1085 (1998).
61. Z. Zhang, M.G. Lagally, *Science* **276**, 377 (1997).
62. X. Sun, M. P. Felicissimo, P. Rudolf, F. Silly, *Nanotechnology* **19**, 1 (2008).
63. C.J. Villagomez, T. Zambelli, S. Gauthier, A. Gourdon, S. Stojkovic, C. Joachim, *Surf. Sci.* **603**, 1526 (2009).
64. L. Ramoino, M. von Arx, S. Shintke, A. Baratoff, H.J. Güntherodt, T.A. Jung, *Chem. Phys. Lett.* **417**, 22 (2006).
65. C. F. Hirjibehedin, C. P. Lutz, A. J. Heinrich, *Science* **312**, 1021 (2006).
66. F. Calleja, J.J. Hinarejos, A.L. Vázquez de Parga, S.M. Sutorin, N.S. Sokolov, R. Miranda, *Surf. Sci.* **582**, 14 (2005).
67. D. Fariás, K.F. Braun, S. Fölsch, G. Meyer, K.H. Rieder, *Surf. Sci. Lett.* **470**, L93 . (2000).
68. S. Fölsch, A. Helms, S. Zöphel, J. Repp, G. Meyer, K.H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 123 (2000).
69. T. Bertrams, H. Neddermeyer, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 1141 (1996).
70. L.J. Schowalter and R.W Fathauer, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 1026 (1986).
71. W. Sullivan, R.F. Farrow, G.R. Jones, *Journal of Crystal Growth* **60**, 403 (1982).
72. S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 665 (1990).
73. A. Murray, M. Scheinfein, M. Isaacson, I. Adesida, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 367 (1985).
74. G. S. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 403 (1999).

75. W. Langheinrich, B. Spangenberg, H. Beneking, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 2868 (1992).
76. H. Watanabe, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matsui, M. Ichikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 6950 (1995).
77. L.I. Vergara, R.A. Vidal, J. Ferrón, E.A. Sánchez, O. Grizzi, *Surf. Sci.* **854**, 482 (2001).
78. L.I. Vergara, R.A. Vidal, J. Ferrón, *Appl. Surf. Sci.* **229**, 301 (2004).
79. A. Murray, M. Isaacson, I. Adesida, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 589 (1984).
80. V.I. Nikolaichik, *Philos. Mag. A.* **68**, 227 (1993).
81. G.S. Chen, C.J. Humphreys, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 1954 (1997).
82. E.A. Sánchez, G. Otero, N. Tognalli, O. Grizzi, V.H. Ponce, *Nucl. Instrum. & Methods B* **203**, 41 (2003).
83. J.A. Venables, *Philos. mag.* **27**, 697 (1973).
84. Y.W. Mo, J. Kleiner, M.B. Webb, M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1998 (1991).
85. J.A. Stroscio, D.T. Pierce, *Phys. Rev. B*, **49**, 8522 (1994).
86. J.E. vasek, Z.Y. Zhang, C.T. Salling, M.G. Lagally, *Phys. Rev. B* **51**, 17207 (1995).
87. Y.M. Mo, J. Kleiner, M.B. Webb, M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1998 (1991).
88. R.M. Tromp, W. Theis, *Physical Review Letter* **76**, 2770 (1996).
89. Z.Y. Zhang, X. Chen, M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1829 (1994).
90. H. Röder, K. Bromann, H. Brune, C. Boragno, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3217 (1995).
91. H. Brune, H. Röder, K. Bromann, K. Kern, J. Jacobsen, P. Stoltze, K. Jacobsen, J. Norskov, *Surf. Scie.* **349**, L115 (1996).
92. T.A. Witten, L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1400 (1981).
93. P. Meakin, *Phys. Rev. A.* **27**, 1495 (1983).
94. R.Q. Hwang, J. Schröder, C. Günther, R.J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3279 (1991).
95. H. Brune, C. Romainczyk, H. Röder, K. Kern, *Nature* **369**, 469 (1994).

96. G.L. Kellogg, *Surf. Sci. Rep.* **21**, 1 (1994).
97. J. J. de Miguel, *Surf. Rev. Lett.* **4**, 353 (1997).
98. P. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet, J. L. Fourquet, M. Leblanc, R. Burriel, *J. Phys.: Cond. Mat.* **2**, 5663 (1990).
99. A. Le Bail, F. Calvayrac, *J. Solid State Chem.* **179**, 3159 (2006).
100. H. Röder, E. Hahn, H. Brune, J.P. Bucher, K. Kern, *Nature* **366**, 141 (1993).
101. SPECS, (<http://www.specs.de>).
102. S. Schintke, S. Messerli, M. Pivetta, F. Patthe, L. Libioulle, M. Stengel, A. DeVita, W.D. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 276801 (2001).
103. A. Klust, T. Ohta, A.A. Bostwick, E. Rotenberg, Q. Yu, F. Ohuchi, M.A. Olmstead, *Phys. Rev. B* **72**, 205336 (2005).
104. L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, "*Handbook of Auger Electron Spectroscopy*". USA, Perkin-Elmer Corporation, 1978.
105. F. Besenbacher, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1737 (1996).
106. J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
107. D.R. Hamann, J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
108. D.R. Hamann, J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).

Listado de publicaciones

- J.C. Moreno L., R.A. Vidal, M.C.G. Passeggi, J. Ferron, "STM study of the initial growth stages of AlF_3 on Cu(100)", *Physical Review B* **81**, 0754201 (2010). **Resaltada** en *Nanoscale Science & Technology* **21**, (2010).
- J.C. Moreno L., R.A. Vidal, M.C.G. Passeggi, J. Ferron, "Initial growth stages of AlF_3 on Cu(100):and STM study", *Physica status solidi (c)* 2010 (En prensa. 3 AUG 2010/DOI: 10.1002/pssc.200983806).
- J.C. Moreno L., G. Ruano, R.A. Vidal, M.C.G. Passeggi, J. Ferron, "Crecimiento de películas ultra delgadas de aisladores sobre una superficie metálica: AlF_3 sobre Cu(100)", *Anales AFA 2009* (En prensa).
- J.C. Moreno L., R.A. Vidal, M.C.G. Passeggi, J. Ferron, "STM study of the initial growth stages of AlF_3 on Cu(100)", *Acta microscopica* **18**, suplemento C, (2009).
- J.C. Moreno L., M.C.G. Passeggi, J. Ferron, "Surface superstructures in highly oriented pyrolytic graphite surfaces after Ar^+ bombardment", *Surface Science* **602**, 671 (2008). Citas:3.
- J.C. Moreno L., N. Bajales L., M.C.G. Passeggi, J. Ferron, "Formación de superestructuras por bombardeo iónico en grafito tipo HOPG". *Anales AFA 2006* **18**, 176 (2006).
- L.J. Cristina, J.C. Moreno L., M.C.G. Passeggi, S. Sferco, R.A. Vidal, J. Ferrón. "Surface characterization of self assembled N-Cu nanostructures" *Physics Procedia (in progress)*

Agradecimientos

En nuestras sociedades, con tantos colegios en pésimo estado, desnutrición, maltrato infantil, entre muchas más desigualdades, somos privilegiados los que hemos tenido la oportunidad y *condiciones* para estudiar, no digo un doctorado, sino simplemente un bachillerato, o una primaria. A todos quienes me dieron esas oportunidades, familia, sociedad, amigos, estado, Gracias!... Tratemos que esas oportunidades lleguen a todos.

A quienes objetivamente hicieron posible estos 5 años de formación doctoral. A mi director de tesis, agencia SECyT y CONICET. A Julio un reconocimiento aparte, por sus ideas que tanto enriquecieron mis trabajos y orientaron el camino que llevo a buen término estas investigaciones. A Ricardo, profesional y personalmente, muchas gracias!.

Al grupo de superficie. A sus mujeres!. El apoyo, cariño y afecto recibido por Edith, Silvia, Claudia y Eve, fue muy importante para mí. Además de sus meritos profesionales, hago un reconocimiento a su calidez personal.

A mis profesores, en especial quiero mencionar aquellos que me han mostrado que para ser un gran profesor también es necesario ser una gran persona, Roberto Arce, Silvano Sferco, Roberto Requiz, Armando Caballero, Gema González, Carmen Beztalia, Gracias!!!.

A mis compañeros del INTEC, Matías, Adalberto, Santiago, Eduardo, Gisela, Camilo, Fernando y otros tantos... pero en especial a aquellos con los que compartí desde mis primeros días Noe, Marce, Gus y Lu, se les quiere un montón!.

Romina, Cocos y Cari, que afortunado soy de tenerlas como amigas.

Al personal de apoyo del INTEC, cuya calidad profesional hay que destacar y “valorar”. Ramón, Guido, Gordo, Nino, Mario, Cuqui, Alfredo, Elbio, Favio, Lalo, Gracias!.

Al grupo de Física de Superficie de Madrid, muchísimas gracias por las oportunidades brindadas... en especial a Roberto, Rodolfo y Amadeo... Juanjo de Miguel y Hinarejos, Gracias!. A los chicos!!! Bogdana, Sara, Pablo, Fabi, Martha, Jose... Jonathan y Chistian, que días de laburo aquellos!.

A mi Familia, por todo... a Bibiana y su familia, que desde el primer día me hicieron sentir parte de ella... Mención especial a la madre de las madres! un beso inmenso para la Lela!.

A quien desde hace mucho tiempo se preocupo por mi formación, Gracias Luis!.

A mi mamatenta, mi mamá, mi papá... los amo!.

A mis hermanos gracias por acompañarme en todo. A mis sobrinos por regalarme tanta alegría. A mis primos y tíos, por todo Gracias!. A mis abuelos, los amo.

Y finalmente a Joaquin Sabina...*no* creo haber podido terminar las mediciones nocturnas sin tus canciones, Gracias!.