

00378



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE I
SOBRE Au(100) POR MICROSCOPIA
DE EFECTO TÚNEL”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

Ing. ALFREDO GONZÁLEZ CARRAZCO.

Tutor: Dr. José Valenzuela Benavides.



Ensenada, B.C. México.

Junio de 2005.

m. 345308



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

RESUMEN

En el presente trabajo se presentan resultados obtenidos utilizando la Microscopía de Efecto Túnel (STM), sobre la adsorción de yodo en la superficie Au(100), así como el efecto de la exposición de esta superficie a condiciones ambientales, con el fin de conocer la estabilidad de las estructuras de yodo sobre Au(100) en este medio, que permita hacer una comparación con las estructuras reportadas para ambientes electrolíticos y de ultra alto vacío. Se presentan también resultados del efecto que tienen la presencia de estos adsorbatos en el “levantamiento” de la reconstrucción de la superficie hex-Au(100).

Se observó que la superficie previamente reconstruida por tratamiento térmico pierde su reconstrucción de manera gradual al exponerla a la atmósfera mediante un mecanismo de nucleación altamente anisotrópico, manifestándose en la formación de islas monoatómicas producto del exceso de átomos de la superficie reconstruida. Estas islas inevitablemente aumentan la rugosidad de la superficie, pero que después de pasar por una etapa de crecimiento y maduración tipo “Ostwald”, donde las islas mayores a un radio crítico crecen a expensas de las más pequeñas, y de coalescencia, se produce un efecto de “suavizado” de la superficie. Estos mecanismos son impulsados por el efecto termodinámico de reducir la energía libre de la superficie.

Además, a través de imágenes secuenciales de STM se registró el decaimiento temporal de estructuras tri-dimensionales facetadas de Au. Bajo condiciones ambientales el tamaño de las facetas decaen temporalmente a una razón de 289 átomos por segundo, un valor mucho mayor que los reportados en condiciones de ultra alto vacío. Se estableció que la presencia de adsorbatos juega un papel importante en promover y aumentar la velocidad de difusión, posiblemente al disminuir la energía de difusión a través de las terrazas y/o la barrera de desprendimiento de átomos del borde de las islas.

De los estudios de adsorción de yodo por inmersión en una solución de yoduro de potasio y por exposición directa a una atmósfera de yodo molecular, se determinó la formación de tres estructuras básicas en función del recubrimiento de yodo, similares a las que se forman en otros ambientes anteriormente mencionados, demostrando que los mecanismos de interacción adsorbato-adsorbato y adsorbato-substrato son similares para los diferentes ambientes. Se determinó la gran estabilidad de estas estructuras haciendo una comparación con los reportados para I-Au(111).

Palabras clave:

STM, adsorción, yodo, oro, coalescencia, islas monoatómicas, reconstrucción, recubrimiento.

Comisión General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Alfred Guzmán

Cavazos

FECHA: 09/06/05

FIRMA: P.A. [Firma]

lic. Helen Guzmán V.

DEDICATORIA.

A mi esposa Sharon, por su amor y apoyo incondicional.

A mis hermanos Servando y Joel, por ser los mejores hermanos que podría haber
tenido.

A mis padres por todas sus muestras de amor, cariño y apoyo en cada una de las
diferentes etapas de mi vida.

AGRADECIMIENTOS.

Este espacio quiero dedicarlo a todas aquellas personas que de una u otra manera me han brindado su apoyo y han contribuido para la realización de este trabajo.

Quiero agradecer muy especialmente al Dr. José Valenzuela Benavides por toda su gran ayuda brindada en la dirección de esta Tesis, por su dedicación, paciencia y completa disponibilidad para ayudarme siempre a lo largo de la etapa experimental, investigación y escritura de esta Tesis.

Así también, a los Drs. Manuel Herrera Zaldívar y Leonardo Morales de la Garza, por haber formado parte de mi comité tutorial y haberme apoyado con su experiencia, conocimientos y sugerencias en la revisión de esta Tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico otorgándome una beca durante mis estudios de maestría.

Al Proyecto No. IN113303-2 por haberme otorgado una beca para la culminación de la última etapa de esta Tesis, a través del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT).

También quiero agradecer al personal técnico, administrativo, académico y personal en general del CCMC-UNAM que ayudaron directa o indirectamente en la realización de este trabajo. En especial, a Margot Sainz, Juan Peralta y Jorge Palomares por el soporte técnico brindado, así también a Anita Patrón, Alejandro Tiznado y Delia Rochín.

Deseo agradecer muy sinceramente a todos mis compañeros estudiantes con quienes he compartido muchos momentos de alegría y me han brindado su amistad y apoyo durante estos dos años en el CCMC-UNAM.

A nuestra amiga Claudia (*McClau*) quien sin estar cerca, siempre se ha preocupado por mantener una buena comunicación, deseándonos lo mejor día a día durante estos dos años.

A mis hermanos Servando y Joel, a quienes quiero y aprecio mucho, y en quienes siempre he encontrado un apoyo seguro en los momentos más difíciles. Así también, a mi cuñada Balvaneda y mis sobrinos Joel y B. Lizeth.

Agradezco de manera muy especial, con todo mi amor y cariño a *Sharon*, mi esposa, quien siempre me ha apoyado y ha estado conmigo en todo, hasta en los momentos más difíciles de desesperación y me ha alentado a seguir adelante y no dejar de luchar ni un segundo para lograr mis objetivos.

Finalmente, quiero agradecer y compartir esta satisfacción con quienes siempre me han apoyado en mis decisiones, quienes me inculcaron los buenos valores para formar mi carácter y a quienes les debo todo lo que soy, *MIS PADRES*.

A todos ellos, muchas gracias.

A. González.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	ii
DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
ÍNDICE GENERAL.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	viii
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES.....	5
2.1 <i>La superficie Au (100)</i>	5
2.1.1 Formación de la reconstrucción.....	5
2.1.2 Estabilidad de la reconstrucción.....	8
2.1.3 Levantamiento de la Reconstrucción.....	10
2.2 <i>Experimentos anteriores de adsorción de yodo sobre oro</i>	12
2.2.1 Resultados reportados de adsorción de yodo sobre Au(100) en ambiente electroquímico.....	12
2.2.2 Resultados reportados de adsorción de yodo sobre oro en UHV.....	14
2.2.2.1 Adsorción de I sobre Au(100).....	14
2.2.2.2 Adsorción de I sobre Au(111).....	16
CAPÍTULO 3 MÉTODO EXPERIMENTAL.....	20
3.1 <i>Aspectos fundamentales de la Microscopía de Barrido por Efecto túnel</i>	20
3.1.1 El Efecto Túnel.....	20
3.1.2 Microscopía de Barrido por efecto Túnel (STM).....	25
3.1.3 Modos de operación del STM.....	27
3.2 <i>Puntas usadas en STM</i>	30
3.2.1 Forma de la punta.....	31
3.2.2 Material de la punta.....	33
3.2.3 Fabricación de puntas.....	34
3.2.4 Fabricación de puntas de W en el laboratorio.....	35
3.3 <i>Preparación de superficies de oro reconstruidas</i>	37
3.3.1 Métodos de reconstrucción de la superficie.....	37
3.3.1.1 Erosión iónica y tratamiento térmico en UHV.....	37
3.3.1.2 Tratamiento térmico por flama y electropulido.....	37
3.3.1.3 Reconstrucción inducida por un potencial.....	38
3.3.2 Preparación del cristal Au(100) utilizado.....	40
3.3.2.1 Pulido Electroquímico.....	40
3.3.2.2 Tratamiento térmico por flama (Flame Annealing).....	42
3.4 <i>Fabricación de la fuente de yodo de estado sólido</i>	43
3.5 <i>Procedimiento experimental</i>	44
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
4.1 <i>Obtención de la reconstrucción de la superficie Au(100) y la transición "hex" → (1 × 1)</i>	47
4.2 <i>Fenómeno de Coalescencia de islas</i>	58
4.2.1 Análisis de la coalescencia de islas por STM.....	59
4.2.2 Determinación del radio crítico de una isla.....	64
4.2.3 Ausencia de islas cerca del escalón.....	66
4.3 <i>Fenómeno del decaimiento de islas monoatómicas</i>	68
4.3.1 Análisis del decaimiento de islas por STM.....	70

4.4	<i>Estructuras observadas de I - Au(100)</i>	78
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES		89
6. LITERATURA CITADA		97
7. APÉNDICES		103
A.	LA CARA (100) EN LA ESTRUCTURA FCC Y SUS SITIOS DE ADSORCIÓN.....	103
B.	GLOSARIO.....	106

LISTA DE FIGURAS

	Página
Fig. 1. Dibujo ilustrativo de la dirección [1 1] en la red cuadrada del sustrato, denominada por Gao <i>et al.</i> "dirección $\sqrt{2}$ ".....	13
Fig. 2. Desorción térmica del yodo de la superficie Au(111) como función de la temperatura. R es la intensidad Auger del yodo normalizada (Cochran y Farell, 1980).....	17
Fig. 3. Barrera rectangular de potencial con ancho d y altura V_0 , superior a la energía E del electrón.	20
Fig. 4. Diferencia entre la teoría clásica y la teoría cuántica (Bleaney, 1984).	21
Fig. 5. Barrera de potencial entre dos electrodos. a) Dos electrodos sin interactuar, separados por el vacío. b) Dos electrodos en equilibrio eléctrico, mismo nivel de Fermi. c) Posibilidad de que ocurra el efecto túnel debido a la aplicación de un voltaje (Stroscio y Kaiser, 1993).....	25
Fig. 6. Diagrama del funcionamiento de un equipo de STM.	27
Fig. 7. Ilustración esquemática de los modos de operación de STM (Hansma y Tersoff, en Wiesendanger, 1994).....	29
Fig. 8. Diferentes modelos usados para describir la punta de STM. a) Modelo continuo en el cual la punta tiene funciones de onda de tipo-s y características no atómicas, b) Conglomerado atómico o punta multiátomo en el cual varios átomos contribuyen de igual manera a la imagen por tunelamiento. c) En este caso, el único átomo en el ápice de un cristal, es responsable esencialmente para toda la señal de tunelamiento.....	31
Fig. 9. a) Inicialmente, la punta 1 que está más cerca de la superficie, traza la topografía del lado izquierdo de la superficie. b) Después, cuando la punta 1 se extiende hacia abajo para alcanzar el lado derecho de la superficie, la punta 2 interrumpe al hacer tunelamiento de la parte del lado izquierdo de la superficie. c) La doble imagen se compone de la topografía del lado derecho de la superficie, trazada primero por la punta 1 y luego por la punta 2.....	32
Fig. 10. Algunos casos de anomalías por las puntas. a) En esta figura, es la topografía de la superficie de la punta la que es trazada. b) En este caso, una parte de la superficie no es graficada debido a un efecto de punta múltiple. Conforme la punta barre de izquierda a derecha, el punto de acercamiento punta-muestra más cercano cambia debido a la saliente en la superficie. Esta anomalía puede ser detectada por discontinuidades en la imagen.....	32
Fig. 11. Imagen de una punta de platino-iridio fabricada mediante corte en ángulo con pinzas de corte.	35
Fig. 12. a) Esquema del arreglo para la fabricación de puntas de tungsteno por erosión electroquímica. b) Imagen de SEM de una punta fabricada con alambre de tungsteno por electro-erosión.	36
Fig. 13. Reconstrucción de la superficie Au(100), a) por tratamiento térmico por flama y b) inducida por un potencial (Dakkouri y Kolb, 1999).....	40
Fig. 14. Esquema del dispositivo utilizado para el pulido electroquímico del monocristal en la solución de ácido sulfúrico.	41

Fig. 15. Tratamiento térmico por flama (<i>Flame annealing</i>) del monocristal de oro previo al análisis en STM.	42
Fig. 16. Corte longitudinal de la celda electroquímica de estado sólido.	44
Fig. 17. Comparación del tamaño del monocristal de oro.	45
Fig. 18. Esquema de la fuente de yodo de estado sólido montada sobre el microscopio STM.	46
Fig. 19. Imágenes de STM de la reconstrucción Au(111)-($\sqrt{3} \times 22$). a) Modulaciones "zig-zag" conocidas como "herringbone". b) modulaciones uniaxiales de la reconstrucción, las filas dobles están alineadas a lo largo de los escalones. La diferencia entre ambas se debe a condiciones de calentamiento diferentes (<i>Dakkouri y Kolb, 1999</i>).	48
Fig. 20 Imágenes de STM que muestran a) la superficie Au(100) completamente reconstruida, b) cómo empieza a levantarse la reconstrucción en la parte inferior de la imagen por la influencia del yodo y c) la formación de islas monoatómicas provenientes del exceso de átomos. El tamaño de las imágenes es de 35 x 35 nm ²	50
Fig. 21. Imágenes de STM mostrando el levantamiento de la reconstrucción y su carácter anisotrópico, en ausencia de yodo. El tamaño de las imágenes es de 82 x 82 nm ²	51
Fig. 22. Imagen de STM con resolución atómica de la superficie reconstruida Au(100).	53
Fig. 23. Capa superior hexagonal ondulada de la superficie fcc (100). En este caso, se presenta el modelo hexagonal para el Ir(100) (1 x 5) con dos registros: "Two-bridge" (simetría dos) y "Top/center" (sobre el átomo/simetría cuatro). En la vista lateral, las esferas de color claro de la capa superior representan átomos más cercanos que los oscuros; y en la vista superior las rayadas representan la capa superior pseudo-hexagonal.	53
Fig. 24. a) Estructura esquemática de dominios para la celda unitaria c(26 x 68), constituida de varios dominios de (5 x 20), formados a su vez por dominios de (1 x 5) (<i>Van Hove et al. 1981</i>). b) Modelo esquemático de la estructura (5 x 20), (<i>Bénard, 1983</i>).	54
Fig. 25. Imágenes de STM de una serie grabadas durante la transición "hex" → (1 x 1) de Au(100). Esta secuencia de imágenes es una continuación de la Fig. 20 tomadas 11 min y 56 s después. El área de barrido en todas las imágenes es de 85 x 85 nm ² y en la esquina inferior derecha se indica el tiempo transcurrido en la secuencia en minutos y segundos.	56
Fig. 26. Secuencia de imágenes de STM mostrando la coalescencia de islas monoatómicas de Au. El área de barrido en a) es de 100 x 100 nm ² y en el resto de las imágenes es de 49 x 49 nm ² . Las flechas indican el lugar donde se formará el cuello entre dos islas que coalescen; y en la esquina inferior derecha se indica el tiempo transcurrido en la secuencia en minutos y segundos.	60
Fig. 27. Secuencia de imágenes de STM como continuación de la Fig. 26 tomadas 5 min y 24 s después. El tamaño de las imágenes es de 105 x 105 nm ² y en la esquina inferior derecha se indica el tiempo transcurrido en la secuencia en minutos y segundos.	62
Fig. 28. Representación gráfica de la concentración de átomos desprendidos alrededor de dos islas y su traslape para la formación de un cuello.	63

- Fig. 29. Imágenes de STM que muestran la tendencia de las islas a crecer o desaparecer según su tamaño. Todas las imágenes son de $106 \times 106 \text{ nm}^2$ y en la esquina inferior derecha se indica el tiempo transcurrido en minutos y segundos..... 65
- Fig. 30. Gráfica sobre el tamaño de una isla mediana a lo largo de la secuencia de completa de la Fig. 29 y su tendencia a crecer. 66
- Fig. 31. Imágenes de STM que muestran la formación de espacio libre entre las islas y el escalón de la terraza. En b) se muestra una vista 3-D de la imagen a)..... 67
- Fig. 32. Dibujo esquemático del desprendimiento y arribo de átomos en los bordes de una isla, así como la difusión de adátomos a lo largo de la terraza..... 67
- Fig. 33. a) Imagen de STM mostrando la presencia de grandes terrazas en la superficie Au(100). b) Representación gráfica de una estructura escalonada formada por varias capas..... 71
- Fig. 34. Imágenes de STM seleccionadas de una secuencia de decaimiento de una isla monoatómica de Au. El tamaño de las imágenes es de $140 \times 140 \text{ nm}^2$ y en la esquina inferior derecha se indica el tiempo transcurrido durante la secuencia en minutos y segundos..... 73
- Fig. 35. Gráfica de la disminución del radio de la isla de 6 secuencias diferentes con el tiempo, a una razón de decaimiento de $289 \pm 15 \text{ átomos/s}$ 75
- Fig. 36. Evolución temporal de los diámetros de las dos capas atómicas superiores tomadas a 353 K para las facetas de un cristalito de Pb después de sufrir un cambio en temperatura. Tiempo $t = 0$ es 8 h después del enfriamiento [tomada de Thürmer *et al.*, 2001]. 75
- Fig. 37. Gráficas radio vs. $(t_0 - t)$ para las 6 capas monoatómicas y su ajuste al modelo $y = ax^n$, siendo n el exponente que determina el tipo de mecanismo de transferencia de masa en el sistema..... 77
- Fig. 38. Estructura I - Au(100) $c(2\sqrt{2} \times p\sqrt{2})R45^\circ$ obtenida por inmersión en solución de KI. a) Imagen de STM, y b) su modelo esquemático correspondiente. En ambas figuras se indica con una flecha la dirección $\sqrt{2}$ 80
- Fig. 39. Estructura I - Au(100) $c(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ obtenida por inmersión en solución de KI. a) Imagen de STM mostrando la presencia de fronteras de dominios, y b) su modelo esquemático correspondiente..... 80
- Fig. 40. Modelo de Frenkel-Kontorova de la transición conmensurable-inconmensurable: a) Fase conmensurable a baja presión; b) una configuración de alta energía a una presión intermedia; c) configuración del estado basal a una presión intermedia incluyendo una frontera de dominio; d) fase inconmensurable a presión alta..... 82
- Fig. 41. a) Recubrimiento de yodo θ en las fases $(p \times \sqrt{3})$ y "rot-hex" vs. potencial para Au(111) aplicado en 0.1 M KI. b) Espaciamiento de primeros vecinos I - I calculados de los patrones de difracción de las fases $(p \times \sqrt{3})$ y "rot-hex" (Ocko *et al.*, 1994)..... 84
- Fig. 42. Estructura I - Au(100) $(f \times g)R(45 + \alpha)^\circ$ obtenida mediante el uso de la fuente de yodo de estado sólido. a) Imagen de STM mostrando patrones de *moiré* debido a la rotación de la capa de yodo adsorbida respecto al sustrato; y b) un modelo esquemático propuesto para esta estructura, $(\sqrt{265} \times \sqrt{40})R(45 + \alpha)^\circ$ 86

Fig. 43. Imagen de STM que muestra otra estructura para la $(f \times g)R(45 + \alpha)^{\circ}$ con modulaciones a 17° de las filas atómicas del adsorbato.	87
Fig. 44. Celda unitaria de bulto del Au con estructura tipo cúbica centrada en la cara (fcc). a) Modelo de esferas y varillas y b) modelo compacto de esferas, indicándose en color amarillo los átomos situados en el centro de cada cara.	103
Fig. 45. Tipos de empaquetamiento compacto de las estructuras fcc y hcp.	104
Fig. 46. Cortes en los diferentes planos de la estructura fcc.	104
Fig. 47. Sitios de adsorción de diferente simetría que presenta la cara (100) de la estructura fcc.	105

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La interacción de los halógenos con las superficies metálicas ha recibido una considerable atención en la química de superficies, debido a su relevante capacidad tanto para “envenenar” los sitios de adsorción dentro de la catálisis heterogénea, como para el ataque químico de los materiales. Particularmente, los halógenos yodo y bromo pueden ser fácilmente enlazados a las superficies metálicas.

La quimisorción de los átomos y las moléculas en las superficies metálicas monocristalinas regularmente produce estructuras bien ordenadas. Este evento inicia aparentemente con la preferencia del adsorbato para enlazarse en sitios de coordinación específicos, y que con el aumento del recubrimiento de la superficie la interacción adsorbato-adsorbente se hace preponderante sobre la interacción adsorbato-adsorbato.

Una característica importante de los metales es que poseen alta afinidad por las especies químicas en estado líquido o gaseoso, incluso a muy bajas concentraciones. Su superficie puede cubrirse por moléculas o átomos enlazados por fuerzas físicas o por fuerzas de naturaleza química. Las segundas aparecen cuando las condiciones termodinámicas resultan favorables para la formación de un compuesto químico con los átomos metálicos de la superficie, el compuesto químico aparece rápidamente en forma de película con espesores de varias decenas de Angstroms. Una sola monocapa en la superficie de un metal puede modificar significativamente las propiedades de este, y permanecer desconocidas. Este fenómeno es llamado *adsorción* y no se debe confundir con la *absorción*, la cual se da cuando los átomos penetran al interior de un sólido.

La adsorción ocurre notoriamente en la mayoría de los metales electropositivos, y es poco evidente en los *metales nobles* como la plata, el platino, y el oro. Anteriormente este fenómeno fue subestimado, y muchos experimentos realizados sobre superficies metálicas resultan no tener validez debido a su previa contaminación.

Se han reportado un gran número de estudios de la adsorción en superficies de Pt e Ir(100) debido a las aplicaciones catalíticas, y muy pocos son los experimentos efectuados sobre Au(100) posiblemente por que la mayoría de los gases comunes no pueden adsorberse fácilmente en este metal. Los halógenos en cambio sí pueden adsorberse en todos estos metales nobles y suelen compararse sus mecanismos de adsorción. Así por ejemplo, se encuentra que los halógenos forman estructuras bidimensionales que se comprimen o expanden durante el recubrimiento de las superficies (Gao et al., 1994; Cochran y Farrell 1980; Bertel y Netzer, 1980).

La importancia tecnológica del estudio de la adsorción de los halógenos es evidente en procesos como el de fisión nuclear, en donde el yodo generado puede reaccionar con el combustible nuclear y con el acero del contenedor. En la manufactura de los materiales monocristalinos se usan los gases flúor y cloro, por ejemplo. También se sabe del uso de fluorocarbonos líquidos en el corte y maquinado de metales. En la industria química se tiene que los halógenos son notables venenos para los catalizadores, habilidad que se usa en la oxidación selectiva del etileno para obtener óxido de etileno usando un catalizador de plata/cloro. En la industria de los semiconductores se han estado usando satisfactoriamente halógenos, halocarbonos en combinación con plasmas, y haces iónicos en ataques químicos anisotrópicos. Los halógenos también juegan un papel importante en la electroquímica y la operación de baterías (Jones, 1988).

Hasta antes de mediados de los 70's solo había aparecido un pequeño número de artículos que trataban sobre la adsorción de halógenos en las superficies monocristalinas y sólo en condiciones de ultra alto vacío. La razón de esto era el miedo a la corrosión del equipo experimental. En la segunda mitad de la década de los setentas, con las técnicas experimentales para el uso de halógenos en bulto, y la introducción de fuentes de halógeno de estado sólido para producir haces moleculares mejor colimados, se incrementó el número de experimentos de adsorción de halógenos.

Posteriormente, con el invento del microscopio de efecto túnel (STM) por Binnig y Rohrer en 1981, el estudio de las estructuras de superficies tomó un nuevo interés. Los estudios de las estructuras metálicas que se habían hecho mediante difracción de electrones de baja energía (LEED), principalmente de metales nobles, actualmente han sido complementados con el uso del STM en diferentes ambientes: electroquímico, UHV y aire.

A diferencia de las técnicas convencionales de difracción, con el STM se pueden obtener imágenes del espacio real con la información local de la superficie. Este microscopio, basado en la posibilidad que tienen los electrones de atravesar una barrera de potencial prohibida desde la mecánica clásica, permite llegar a obtener imágenes con resolución atómica; y con las versiones modernas de estos instrumentos se pueden incluso manipular los átomos a voluntad, o bien encontrar las características magnéticas en ellos. El microscopio de STM se ha convertido en un potente instrumento para visualizar fenómenos y procesos de superficie que no habían sido conocidos, sino hasta ahora.

En este trabajo de tesis se propuso como objetivo el estudiar la adsorción de yodo en superficies de Au(100) en aire mediante el STM. Se usaron los siguientes métodos de

preparación de la superficie: 1.- Inmersión en solución de KI, y 2.- Adsorción a partir de una fase gaseosa de I_2 con el uso de una fuente de yodo molecular de estado sólido.

En esta memoria, en el capítulo 2, se presenta una descripción de los trabajos publicados sobre el estudio de la adsorción de yodo en oro monocristalino. Los principios del funcionamiento del STM y las técnicas de preparación de la superficie, previas a la adsorción de yodo, se describen en el capítulo 3. Los resultados obtenidos de estos experimentos, así como una extensa discusión de estos se exponen en el capítulo 4. Y finalmente el capítulo 5 comprende las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 2

ANTECEDENTES

2.1 La superficie Au (100).

2.1.1 Formación de la reconstrucción.

Se sabe desde hace varios años, por estudios de difracción de electrones de baja energía (LEED), que la superficie limpia de los metales se puede reconstruir, esto es, que la última capa de átomos se arregla para tener una estructura que no es una simple terminación de la estructura del bulto. La primera superficie limpia metálica reconstruida se reportó en 1965 para el cristal de Pt (100) por Hangstrom y colaboradores (Hangstrom *et al.*, 1965). Esta superficie metálica exhibía un patrón de LEED “(1 × 5)” debido a la aparición de los haces de difracción en (o cerca de) posiciones de 1/5 de orden.

En 1966, una reconstrucción del Au (100) fue observada por Fedak y Gjostein (Fedak y Gjostein, 1966) y poco después por Mattera y colaboradores (Mattera *et al.*, 1967). Para 1967, Fedak y Gjostein resolvieron el desdoblamiento en los puntos de LEED del Au, llevándolos a una superestructura “(20 × 5)” en lugar de la “(1 × 5)”; ellos fueron los primeros en proponer una sobrecapa hexagonal sobre la malla cuadrada del substrato como un modelo para la superficie reconstruida (Fedak y Gjostein, 1967).

Los patrones de difracción del Au(100) de la estructura (20 × 5) exhiben algunos tripletes de puntos separados que no están alineados, pero que tienen una forma en V con un ángulo obtuso en el vértice de la V, lo que implica una celda unitaria diferente de (20 × 5). Fotografías más recientes (Wendelken, 1979) obtenidas con haces de electrones mejor

colimados, muestran desdoblamientos adicionales de los puntos que claramente tienen una apariencia de “V” o “W”, o un arreglo en zig-zag más largo. La mejor estimación para la celda unitaria de esta estructura es una gran celda centrada etiquetada como $c(26 \times 68)$ (Van Hove *et al.*, 1981), pero que generalmente se describe en la literatura como (20×5) .

Una estructura diferente fue observada en superficies escalonadas de Au con terrazas (100) reconstruidas. Melle y Menzel observaron por RHEED una estructura $\begin{pmatrix} 14 & 1 \\ -1 & 5 \end{pmatrix}$ en varias superficies escalonadas (Melle y Menzel, 1978).

El modelo más popular para las reconstrucciones del Ir, Pt y Au (100) asume que la capa atómica superior adquiere un arreglo hexagonal compacto sobre el sustrato de la red cuadrada (Fedak y Gjostein, 1967). Hay tres razones principales que soportan este modelo. Primero, en los metales fcc la cara hexagonal (111) es la de empaquetamiento más compacto, y tiene la energía de superficie más baja de entre las otras caras del cristal (Winterbottom, 1967 y Rhodin, 1969). La falta de concordancia entre una capa hexagonal y un sustrato cuadrado incrementa la energía de tensión superficial. Un balance de estas fuerzas puede indicar cómo se formará la reconstrucción hexagonal en ciertos metales sólo bajo ciertas condiciones de limpieza y de temperatura. Segundo, una capa metálica hexagonal compacta formada sobre la superficie del sustrato cuadrado posee algunas ventajas termodinámicas sobre otras geometrías (Palmberg y Rhodin, 1972). Tercero, la celda unitaria en la reconstrucción (1×5) observada por LEED sugirió la formación de una superficie hexagonal del Au (100) (Fedak y Gjostein, 1967), en donde aparecen puntos correspondientes a una capa hexagonal junto a puntos más débiles producidos por dispersión múltiple con el sustrato.

A fin de que la capa superior hexagonal coincida exactamente con la malla del sustrato, es necesaria una contracción de un 3.9% en una sola dirección respecto al tamaño del bulto. Esto implica una reducción de la longitud del enlace de 2.9% (Van Hove, 1981) que se reduce aun más por el reacomodo posterior de los átomos que “evitan” tener distintas alturas respecto al sustrato, lo que hace que la reconstrucción sea ondulatoria.

Cuánto se puede “ondular” la capa superior hexagonal es una pregunta importante. La ausencia de ondulamiento implica la superficie más plana (mínima área superficial), pero un máximo ondulamiento provee la longitud de enlaces entre la capa superior y la inferior siguiente de “tipo bulto” más constante.

Se sabe por estudios de difracción de electrones de baja energía (LEED) que las superficies de bajo índice de los metales fcc *5d*: Ir, Pt y Au, en especial la cara (100) se reconstruye de una manera compleja, como no sucede en los metales de transición isoelectrónicos *4d* como el Rh, Pd y Ag (Van Hove *et al.*, 1981). Un estudio realizado sobre las diferencias entre estos metales, de por qué la superficie (100) de los primeros se reconstruye y la de los segundos no, fue realizado por Takeuchi y colaboradores (Takeuchi *et al.*, 1991), en el que corroboraron sus resultados con las observaciones experimentales (Fedak y Gjostein, 1967; Van Hove *et al.*, 1981).

Para que la superficie (100) se reconstruya en una estructura hexagonal compacta, la energía ganada por la contracción tiene que ser mayor que la energía perdida debido a la falta de coincidencia con los sitios de enlace de la capa inferior (“*mismatch energy*”) provocada por el desplazamiento debido a la contracción. Usando cálculos de primeros principios y algunas otras técnicas de modelación, demostraron que es más favorable energéticamente la reconstrucción en la cara Au(100), cambiando de una estructura

cuadrada a una estructura hexagonal compacta, mientras que para Ag(100) no lo es, pues el Au gana más energía al contraerse la estructura hexagonal que la Ag, pues la energía de no concordancia es menor para Au. De los cálculos de energía total encontraron que la energía superficial $E_s = 1.33 \text{ J/m}^2$ para Au, mientras que $E_s = 1.11 \text{ J/m}^2$ para Ag. (Takeuchi *et al.*, 1991).

Takeuchi y colaboradores concluyen que la principal razón para que la cara (100) del Au se reconstruya es, la fuerte tendencia de la capa superior a contraerse para formar un arreglo más compacto. La diferencia de por que la cara (100) del Au se reconstruye y la de Ag no, se debe principalmente a una participación más fuerte de los orbitales d en los enlaces del Au que en la Ag, atribuible al hecho de que el Au tiene número atómico más grande y por consiguiente un núcleo más grande y efectos relativistas más fuertes. El mismo caso ocurre con las superficies (100) de los metales fcc $5d$ como el Ir y Pt, que se reconstruyen de forma similar, pero no con los metales $4d$ como el Rh y Pd. (Takeuchi *et al.*, 1991).

2.1.2 Estabilidad de la reconstrucción.

Dos métodos para producir la reconstrucción de la superficie Au(100) son: el tratamiento térmico por flama y la aplicación de un potencial en un ambiente electroquímico. La superficie limpia a temperatura ambiente simplemente no se reconstruye ya que existe una barrera energética de activación que hay que vencer.

Cuando el cristal va a ser utilizado en experimentos de electroquímica, generalmente se le da primero un tratamiento térmico por flama, permaneciendo un corto tiempo expuesto a condiciones ambientales, o bajo el flujo de un gas inerte, hasta que su

temperatura disminuya lo suficiente antes de introducirse al electrolito. En otros casos, el cristal es inmediatamente sumergido en agua después del tratamiento por flama.

El impacto de la temperatura a la cual el cristal de oro es puesto en contacto con el líquido sobre la calidad de la superficie reconstruida ha sido estudiada sistemáticamente para Au(100) (Batina *et al.*, 1994). Se encontró que la reconstrucción inicial debido a calentamiento por flama es completamente retenida cuando el cristal es enfriado en atmósfera a temperatura ambiente (en lugar de ser sumergida en agua) antes de ser llevada a la celda electroquímica. Por supuesto, este procedimiento corre el peligro de contaminación de la superficie en aire, que en el caso del oro es a menudo fácilmente removida por el contacto con el electrolito acuoso.

Cuando el cristal es sumergido en agua inmediatamente después del flameado, para reducir tanto como sea posible el riesgo de contaminación de la superficie, surge una superficie altamente desordenada en estado de no reconstrucción (Batina *et al.*, 1994).

La inmersión en solución bajo condiciones de celda electroquímica a circuito abierto (sin ningún control del potencial), causará seguramente el levantamiento de la reconstrucción promovido por la adsorción de aniones. Por eso, es necesario sumergir el cristal bajo control del potencial, cuyo valor deberá ser dictado por la composición del electrolito (por ejemplo, para soluciones que contienen cloro el potencial deberá ser mucho más negativo que para soluciones de sulfatos).

A partir de estudios sistemáticos de mediciones de corriente-potencial y de capacidad-potencial (Kolb, 1993) se obtuvieron algunas conclusiones con respecto a la estabilidad de la estructura (hex): La superficie Au (100) reconstruida es estable en soluciones acuosas en un intervalo de potencial donde no tenga lugar la adsorción

específica de aniones. Ni el agua ni los iones solvatados remueven la reconstrucción. Sin embargo, cuando la superficie reconstruida queda expuesta al medio ambiente, la inevitable adsorción de gases atmosféricos y vapores de agua en la superficie provocará lentamente el levantamiento de la reconstrucción, al reducir la barrera de activación en la superficie para que esto suceda.

2.1.3 Levantamiento de la Reconstrucción.

Las transiciones estructurales debido a la reconstrucción de la superficie causan un cambio en el número de átomos en la superficie, y por lo tanto un cambio en la densidad de la superficie. Por ejemplo, la superficie Au(100)-(hex) reconstruida con su estructura hexagonal compacta sobre la malla cuadrada del sustrato (Takeuchi *et al.*, 1991) contiene 24% más átomos que la superficie Au(100)-(1 × 1) no reconstruida (Nichols *et al.*, 1990). Debido al exceso de átomos en la superficie que se difunden en la superficie durante la transición estructural (hex) → (1 × 1), el levantamiento de la reconstrucción causa inevitablemente un cierto grado de rugosidad. En el caso del Au(100), se demostró mediante estudios de Microscopía de Efecto Túnel (STM) que la expansión de la red superficial, debido a la transición (hex) → (1 × 1), lleva a la formación de islas monoatómicas (de un átomo de altura) creadas por el 24% de exceso de átomos de la superficie que coalescen y/o decaen por la difusión superficial (Nichols *et al.*, 1990).

Se ha observado frecuentemente que la reconstrucción es removida por la adsorción de átomos o moléculas (Somorjai, 1989). Esto se entiende por el hecho de que la adsorción es energéticamente más favorable en la superficie (1 × 1), estructuralmente más abierta que la superficie reconstruida densamente compacta. Por lo tanto, si la diferencia en los calores de adsorción para las superficies reconstruida y la no reconstruida es suficientemente

grande para compensar la ganancia en la energía superficial debida a la reconstrucción, la estructura de la superficie se revierte al caso de la no reconstruida (Ertl, 1985). Además, el adsorbato podría sustituir a los vecinos faltantes en la superficie y crear un ambiente semejante al bulto para los átomos de la superficie del sustrato.

Aunque la superficie limpia reconstruida es termodinámicamente más estable que la no reconstruida, existe una barrera de activación que previene la reconstrucción espontánea a temperatura ambiente (Ertl, 1985). Esta barrera de activación puede ser suficientemente alta, ya que en algunos casos la reconstrucción implica el rompimiento de enlaces y un transporte de átomos, más que un simple desplazamiento de átomos en la superficie dentro de una celda unitaria. Por consiguiente, la superficie no reconstruida generalmente se queda “atrapada” en su estado metaestable aún después de la desorción a temperatura ambiente del adsorbato mismo que removi6 la reconstrucción, por lo que el cristal tendr6 que calentarse de nuevo para restaurar la reconstrucción de la superficie.

En el caso del ambiente electroquímico, el potencial aplicado puede inducir la reconstrucción de la superficie o el levantamiento de la misma a nuestro antojo. En ácido percl6rico, la producci6n de la fase “hex” inducida por un potencial de electrodo (o carga) es lenta, típicamente requiere de 10 – 20 min, para la formaci6n extensiva (Gao, 1991,1992, 1993 y Hamelin, 1992). Sin embargo, la disipaci6n de la reconstrucci6n, puede ocurrir a escalas de tiempo mucho más cortas, hasta por 0.01 seg., dependiendo de las condiciones potenciodinámicas aplicadas (Skoluda y Kolb, 1992). Gao *et al.* presentan un estudio detallado de STM para el Au(100) en electrolitos ácidos acuosos, donde explican la naturaleza del transporte de masa de átomos metálicos a nanoescala asociados con la

formación y disipación de la reconstrucción de la superficie inducida por potencial (Gao *et al.*, 1993).

2.2 Experimentos anteriores de adsorción de yodo sobre oro.

2.2.1 Resultados reportados de adsorción de yodo sobre Au(100) en ambiente electroquímico.

Los estudios de STM in-situ han ido tomando cada vez mayor importancia y han ayudado a complementar experimentos de LEED en UHV. Algunos estudios han proporcionado información referente a la dependencia de la estructura atómica con el potencial para adsorbatos, como los halógenos, sobre un substrato monocristalino e interfases metal-electrolito.

Tal es el caso del estudio realizado por Gao y colaboradores, donde se encontraron tres estructuras formadas en la adsorción de yodo sobre la superficie Au(100) en ambiente electroquímico (Gao *et al.*, 1994). La primera, una estructura conmensurable definida como $c(2\sqrt{2} \times p\sqrt{2})R45^\circ$ contiene filas de átomos de yodo a lo largo de la dirección [11] (en lo sucesivo y para conservar la notación utilizada por Gao y colaboradores, a esta dirección se le denominará “dirección $\sqrt{2}$ ”, siendo ésta la dirección a 45° de los vectores a_1 y a_2 que definen la red cuadrada del substrato, tal como se muestra en la **Fig. 1.**) Esta estructura tiene una celda unitaria rectangular centrada con un lado corto y fijo de $2\sqrt{2}$ y un lado largo, denominado $p\sqrt{2}$ que permite algo de compresibilidad. Las distancias entre primeros vecinos en la dirección $\sqrt{2}$ van desde 4.6 \AA hasta 4.08 \AA cuando se comprime, y de 4.6 \AA en las otras dos direcciones hexagonales. A lo largo de la dimensión larga ($p\sqrt{2}$), la capa de I exhiben variaciones en altura de larga periodicidad observadas en las imágenes, debido

a las diferentes posiciones que ocupan los átomos del adsorbato sobre substrato, provocando diferencias en altura que son detectadas por el microscopio, desde una posición “sobre” un átomo del substrato (“atop”), pasando por una posición de simetría cuatro, hasta nuevamente una posición “sobre” (“atop”) (Gao *et al.*, 1994).

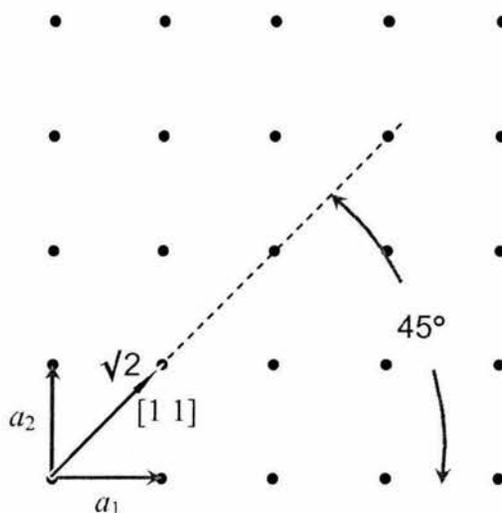


Fig. 1. Dibujo ilustrativo de la dirección $[1\ 1]$ en la red cuadrada del substrato, denominada por Gao *et al.* “dirección $\sqrt{2}$ ”.

Las primeras imágenes de STM de esta estructura, obtenidas por Gao y colaboradores, corresponden a un valor de $p = 11$ con un recubrimiento de monocapa de $\theta_1 = 0.46$. Las imágenes de STM obtenidas a potenciales más altos muestran valores de p considerablemente mayores, que van desde 11 hasta 25. Valores grandes de p indican un mayor recubrimiento (la capa de yodo se comprime), por ejemplo, para $p = 25$ corresponde un valor de $\theta_1 = 0.481$ (Gao *et al.*, 1994).

Conforme la compresión aumenta ($p \rightarrow \infty$), llegará un momento en que los átomos de yodo adsorbidos coincidan con posiciones de simetría dos (“*2-fold bridging sites*”) del substrato, a lo largo de la dirección $\sqrt{2}$, teniendo una estructura conmensurable

(coincidente) definida como $c(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$, con un recubrimiento de monocapa de $\theta_1 = 0.50$. La distancia entre primeros vecinos para esta estructura es de 4.08 Å en la dirección $\sqrt{2}$, y de 4.6 Å en las otras dos direcciones pseudo-hexagonales. Las imágenes de STM obtenidas de esta estructura presentan una corrugación uniforme en z o de igual intensidad, dado que todos los átomos de yodo ocupan posiciones equivalentes sobre los átomos del substrato, no habiendo algunos más altos que otros.

Las imágenes de STM obtenidas por Gao y colaboradores revelaron una tercera estructura, que se obtiene al aplicar un potencial más positivo para producir un mayor recubrimiento hasta de $\theta_1 \approx 0.56$. Esta estructura conocida como estructura de saturación, posee una corrugación (ó modulación) que es producto de la rotación de la capa de yodo de unos 5° respecto a la dirección $\sqrt{2}$, permitiendo que los átomos de I con dirección $\sqrt{2}$ se relajen y tengan un espaciamiento interatómico de 4.33 Å, equivalente al de los átomos en las otras dos direcciones hexagonales.

2.2.2 Resultados reportados de adsorción de yodo sobre oro en UHV.

2.2.2.1 Adsorción de I sobre Au(100).

La adsorción de halógenos sobre las superficies monocristalinas de bajo índice de metales nobles merece particular atención. Como ya se ha mencionado, existen numerosos estudios sobre este campo, particularmente en ambiente de ultra-alto vacío (UHV). En todos estos estudios, se han tratado problemas tales como la dependencia del recubrimiento hacia el estado de enlace del halógeno, la ionicidad del complejo halógeno-metal, y la estructura geométrica de las capas adsorbidas del halógeno, incluyendo el levantamiento de

la superficie reconstruida inducido por el adsorbato. Tal es el caso del estudio realizado por Neumann y colaboradores quienes investigaron la interacción de I_2 con la superficie reconstruida Au(100) (5×20) en ambiente de UHV en el intervalo de 130 hasta 900 K por medio de LEED, TDS, XPS y $\Delta\phi$ (Neumann *et al.*, 1992).

En ese estudio, se utilizó una celda electroquímica de estado sólido de yoduro de plata para producir yodo molecular y una exposición continua entre 130 y 300 K. Sus estudios de LEED de adsorción de yodo a 130 K revelaron un patrón de puntos difusos, para un recubrimiento de $\theta_1 > 0.5 \approx 6 \times 10^{14}$ átomos de yodo/cm². Observaron que el patrón del substrato reconstruido prevaleció hasta un recubrimiento de $\theta_1 = 0.2$ y que el patrón (1×1) apareció luego para coexistir con la fase (5×20) en el intervalo de $0.2 \leq \theta_1 \leq 0.25$. Posteriormente, la estructura (5×20) desapareció completamente para $\theta_1 \approx 0.5$.

A 300 K, durante una exposición continua de yodo se encontró que la transición (5×20) \rightarrow (1×1) ocurrió a un recubrimiento de $\theta_1 = 0.14$, con la coexistencia de las dos fases a un menor recubrimiento. Para un recubrimiento de $\theta_1 = 0.42$ apareció el patrón de LEED correspondiente a la estructura $c(2\sqrt{2} \times n\sqrt{2})R45^\circ$. Al acercarse a un valor de θ_1 de 0.5 y enfriar ligeramente la muestra, a 270 K, apareció la estructura $c(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$.

La exposición continua de yodo a 300 K originó un recubrimiento en el rango hasta $\theta_1 \approx 0.4$ aproximadamente con las mismas características que las descritas arriba para los experimentos a 130 K, sin embargo, la transición (5×20) \rightarrow (1×1) ocurrió más rápidamente, completándose a $\theta_1 = 0.14$. A un recubrimiento $\theta_1 = 0.42$ apareció el patrón de LEED correspondiente a la estructura $c(2\sqrt{2} \times n\sqrt{2})R45^\circ$, la cual generó un patrón de LEED diferente conforme θ_1 se acerca a 0.5; y al calentar esta fase a 270 K originó el patrón de LEED de la estructura bien ordenada $c(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$.

Bertel y Netzer (1980) y Garwood y Hubbard (1980) encontraron resultados similares para el bromo sobre Au(100) y el yodo sobre Pt(100), con un recubrimiento de 0.5 en cada caso.

La formación de las fases comprimidas para $\theta_I \geq 0.5$ a 300 K indica que aún una pequeña cantidad adicional de átomos de I pueden ser acomodados en la fase $c(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$, hasta un recubrimiento de $\theta_{I,\max} \approx 0.56 \pm 0.05$ que representa la saturación de la monocapa. Así, la mínima distancia mutua d_{\min} entre átomos de yodo vecinos es aproximadamente 4.26 Å.

Además de los experimentos de LEED, se reportó la desorción térmica de yodo sobre oro después de la exposición de I_2 a $T_{ad} = 130$ K y a $T_{ad} = 300$ K (T_{ad} = temperatura de adsorción). Para $T_{ad} = 300$ K, los resultados mostraron que para una capa saturada de yodo ($\theta_I = 0.56$), su desorción empieza alrededor de $T \sim 400$ K, y se desorbe completamente alrededor de $T \sim 850$ K. También se demostró que es posible la adsorción de multicapas a bajas temperaturas ($T_{ad} \sim 130$ K) (Neumann *et al.*, 1992).

2.2.2.2 Adsorción de I sobre Au(111).

En los años 70's y principios de los 80's, aumentó el interés en la quimisorción de los halógenos en superficies monocristalinas. El primer estudio reportado para Au(111) fue realizado por Cochran y Farell (1980) quienes reportaron las fases iniciales de la quimisorción de I_2 en la cara Au(111) usando difracción de electrones de baja energía (LEED) y Espectroscopía Auger. Ellos observaron tres estructuras diferentes de la superficie y encontraron que eran muy similares a aquellas encontradas en Ag(111). En este estudio, se observaron tres patrones de difracción como función del incremento del recubrimiento del yodo. El primero, corresponde a la estructura conmensurable ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)

$R30^\circ$. Conforme aumentaba la exposición, este patrón se convertía en otro que se caracterizaba por tener una triada de puntos de difracción cerca de las posiciones originales $(1/2, \sqrt{3}/2)$. Experimentos de Batina y colaboradores (Batina *et al.*, 1995) definieron esta estructura como $c(p \times \sqrt{3})R30^\circ$. El desdoblamiento de estos puntos se incrementó continuamente como función de la exposición de yodo sobre el cristal, indicando una compresión uniaxial. En el tercer patrón, correspondiente a un recubrimiento de saturación, las triadas se convertían en lazos de seis puntos de difracción.

Cochran y Farrell hicieron también estudios de desorción térmica del yodo usando espectroscopía Auger. La **Fig. 2** muestra la desorción térmica del yodo como función de la temperatura, obtenida mediante el calentamiento del cristal a temperaturas altas. Los datos mostrados en la Fig. 2 representan mediciones de la intensidad relativa de los picos Auger de yodo. Se requirió una temperatura de 200°C para iniciar la remoción de yodo, y arriba de los 500°C para remover el yodo completamente (Cochran y Farrell, 1980).

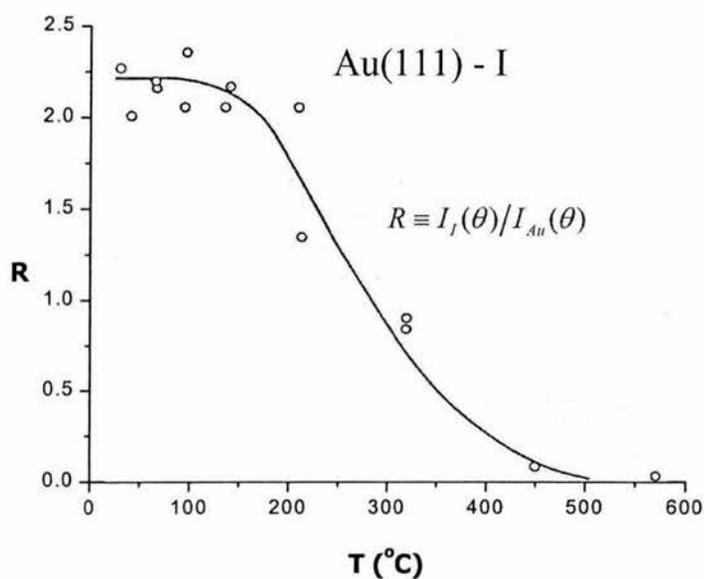


Fig. 2. Desorción térmica del yodo de la superficie Au(111) como función de la temperatura. R es la intensidad Auger del yodo normalizada (Cochran y Farrell, 1980).

Como ya se mencionó, la quimisorción de yodo sobre Au(111) produjo una serie de patrones de difracción que son esencialmente idénticos a aquellos observados en la cara Ag(111) (Forstmann *et al.*, 1973 y Citrin *et al.*, 1978).

Dadas las similitudes en el valor del parámetro de red entre el oro y la plata es razonable asumir que las estructuras superficiales correspondientes también son similares. Forstmann determinó de cálculos detallados de intensidad de LEED, que el patrón de difracción ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° observado de la superficie de Ag(111) después de adsorción de I₂ corresponde a un recubrimiento atómico de 1/3 de monocapa (Forstmann *et al.*, 1973). Cochran y Farrell asumieron que el mismo patrón de difracción para Au(111) corresponde también a $\theta = 1/3$ de yodo. Bajo esta suposición, la estructura de la superficie correspondiente al patrón de difracción de la triada, existe sobre el rango de recubrimiento entre $\theta \sim 0.33$ y $\theta \sim 0.48$. Asumiendo también que la capa superior mantiene una simetría hexagonal bidimensional a través de este régimen, los primeros vecinos yodo-yodo variarán de 4.99 Å para $\theta = 0.33$ hasta 4.3 Å en el recubrimiento de saturación. Así, mientras los átomos de yodo se posicionan en sitios de simetría tres en la estructura de superficie ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°, a $\theta > 0.33$, mayores recubrimientos de yodo los obliga a situarse en posiciones de menor simetría. La estructura de I – Au(111) de saturación se conoce como “rot-hex”, una estructura pseudo-hexagonal ligeramente girada con respecto a la dirección $\sqrt{3}$.

La mínima distancia de primeros vecinos I – I de 4.2 Å es particularmente importante ya que es casi exactamente la misma distancia que la de primeros vecinos del enlace I – I y la de primeros vecinos en el bulto para AuI, 4.1 y 4.3 Å respectivamente. El diámetro atómico o iónico del yodo determinado aquí indica que el enlace en la superficie

es probablemente similar al de AuI. Del estudio de desorción térmica, se puede obtener sustento adicional a esta idea, pues se observó que el yodo empieza a desorber alrededor de los 200 °C, muy similar a la temperatura de descomposición del AuI (Cochran y Farell, 1980).

En resumen, de los resultados reportados para I – Au(100) y I – Au(111) se puede describir las siguientes similitudes: 1) antes del recubrimiento de saturación, la capa de yodo sufre una compresión uniaxial en función del recubrimiento, y 2) la capa pseudo-hexagonal (“rot-hex”) de saturación en ambos substratos se caracteriza por estar girada unos cuantos grados con respecto a una dirección de simetría del substrato [45° para el Au(100) y 30° para Au(111)].

Las diferencias son interesantes: la primera estructura que se forma sobre Au(111) es la conmensurable ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° para $\theta_1 = 1/3$, mientras que para Au(100), es la estructura $c(p\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$, para $\theta_1 \sim 0.42$. Además de que la geometría de la red cuadrada favorece las estructuras con filas de yodo cercanas a la dirección $\sqrt{2}$ (R45°).

Capítulo 3

MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 Aspectos fundamentales de la Microscopía de Barrido por Efecto túnel.

3.1.1 El Efecto Túnel.

La microscopía de efecto túnel estriba en el tunelamiento del electrón, un fenómeno que tiene sus bases en la mecánica cuántica y que no es permitido en la mecánica clásica.

Consideremos una barrera de energía potencial de altura V_0 y un espesor d , como se muestra en la **Fig. 3**, y una partícula microscópica, por ejemplo un electrón, con una energía menor que la altura de la barrera de potencial. Desde el punto de vista de la mecánica clásica, esta partícula no podrá atravesar esta barrera.

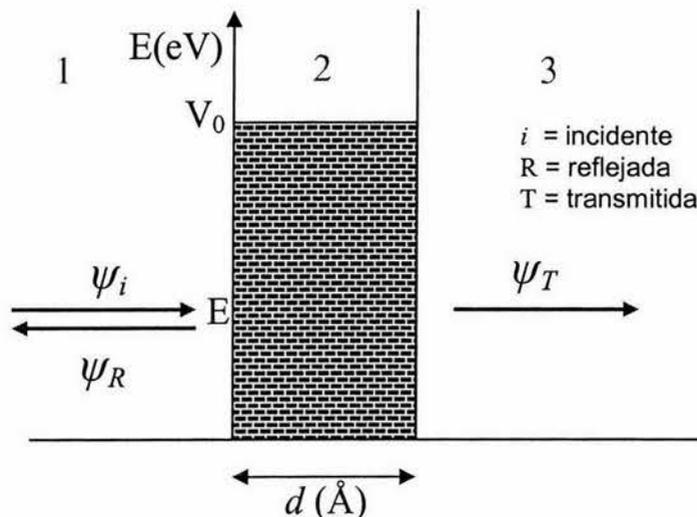


Fig. 3. Barrera rectangular de potencial con ancho d y altura V_0 , superior a la energía E del electrón.

Sin embargo, en la teoría cuántica, la dualidad onda-partícula puede de hecho permitir al electrón atravesar la barrera. Si la barrera es lo suficientemente delgada, la onda no desaparece totalmente, así, el electrón tiene la posibilidad de aparecer del otro lado. La diferencia esencial entre las teorías clásica y cuántica con respecto al tunelamiento se puede ilustrar en la Fig. 4.

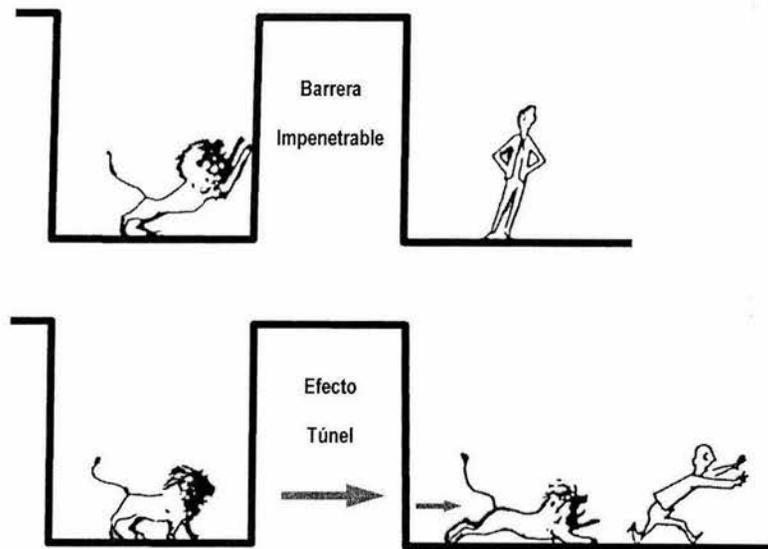


Fig. 4. Diferencia entre la teoría clásica y la teoría cuántica (Bleaney, 1984).

A esta posibilidad del electrón de aparecer del otro lado, se le conoce como probabilidad de tunelamiento del electrón a través de una barrera, y puede escribirse como:

$$P = e^{-dV^{1/2}} \tag{1}$$

lo que significa que conforme d disminuye, la probabilidad P de tunelamiento aumenta. Por ejemplo, para un valor típico de $V = 2\text{eV}$, P es del orden de 10^{-62} cuando $d = 100 \text{ \AA}$, $P = 10^{-18}$ para $d = 30 \text{ \AA}$, y $P = 10^{-6}$ para $d = 10 \text{ \AA}$, es decir, uno en 1 millón cuando el aislante

tiene un espesor de una cuantas capas atómicas. Con tan pequeña probabilidad para el electrón, es de sorprenderse que el fenómeno de tunelamiento pueda observarse, pero si remplazamos el electrón por un metal de muchos electrones constantemente tratando de “tunelar”, detectaremos y mediremos una corriente túnel.

Resulta ilustrativo resolver el problema de tunelamiento en una dimensión, aunque en el caso entre una punta metálica y la superficie del microscopio de efecto túnel el problema es más complicado. Consideremos de nuevo el esquema de la **Fig. 3** con una partícula que incide por el lado izquierdo. La solución de la ecuación de Schrödinger para una barrera de altura V_0 y ancho d , para el caso cuando $E < V_0$, debe cumplir:

$$\text{Región 1} \quad \psi_1 = e^{ikx} + Ae^{-ikx} \quad (x < 0) \quad (2)$$

$$\text{Región 2} \quad \psi_2 = Be^{-\kappa x} + Ce^{\kappa x} \quad (0 < x < d) \quad (3)$$

$$\text{Región 3} \quad \psi_3 = De^{ik(x-d)} \quad (x > d) \quad (4)$$

donde:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (5)$$

y

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (6)$$

siendo m la masa del electrón y \hbar la constante de Planck dividida por 2π . En (2) tomamos la onda incidente como $\exp(ikx)$ con amplitud unitaria. La onda $A\exp(-ikx)$ corresponde a

una onda reflejada. Para $x > d$, la función tiene la forma de una onda viajando hacia la derecha, representando la onda transmitida a través de la barrera. Imponiendo condiciones de continuidad a la función y su derivada en las fronteras $x = 0$, $x = d$, obtenemos cuatro ecuaciones lineales con los coeficientes indeterminados A, B, C y D. Como el coeficiente D está asociado con la amplitud de la onda transmitida, la probabilidad de tunelamiento $T(E < V_0)$ está dada por:

$$T(E < V_0) \equiv |D|^2 \quad (7)$$

en el límite de una probabilidad pequeña de tunelamiento,

$$[2m(V_0 - E)]^{1/2} (d/\hbar) \gg 1 \quad (8)$$

la expresión para (7) puede aproximarse como:

$$T(E) \cong K \exp\left(-d \sqrt{\frac{8m(V_0 - E)}{\hbar^2}}\right) \quad (9)$$

en el caso de tunelamiento hacia el vacío, el factor $(V_0 - E)$ está relacionado con la función trabajo del material ϕ , y como la corriente de tunelamiento I es proporcional a la probabilidad de transmisión:

$$I \propto \exp\left(-2d \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}\right) = \exp(-2kd) \quad (10)$$

$$k = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \quad (11)$$

Asumiendo una barrera de 5 Å de ancho y una barrera efectiva de 4 eV de altura, tenemos un valor de 10^{-5} para el factor exponencial. Si cambiamos el ancho de la barrera a

1 Å, esto nos lleva a cambiar la transmisión de la barrera en un orden de magnitud. La extrema sensibilidad para la transmisión de la barrera por tunelamiento, llevó a Binnig, Rohrer y colaboradores a la idea de que un microscopio basado en el tunelamiento debería proveer resolución espacial extremadamente alta. Si la corriente en STM se mantiene a un nivel de variaciones dentro de un 2%, por ejemplo, entonces la separación d tendrá variaciones dentro de un 0.01%. Este hecho es la base en STM para interpretar las imágenes como un contorno de la superficie.

Ahora consideremos el caso de una punta y la muestra (electrodo izquierdo y derecho respectivamente en la **Fig. 5**), separados por una pequeña brecha del vacío. Al llevarse los electrones a un estado de equilibrio eléctrico, por un acercamiento entre los electrodos, Fig. 5b), los niveles de Fermi se igualan y la diferencia entre las funciones trabajo se manifiesta como un campo eléctrico en la región de vacío. Si mediante un circuito externo, se aplica una diferencia de potencial V , se produce una caída de voltaje a través de la barrera, que ocasiona una diferencia de energía eV entre los niveles de Fermi. El campo eléctrico producido en la barrera es producto de la contribución del voltaje aplicado y la diferencia entre las funciones trabajo. La flecha en la Fig. 5c) indica el intervalo de energías en que el tunelamiento puede ocurrir. El resultado final es que algunos electrones de un electrodo (L) se encuentran frente a estados electrónicos desocupados del otro electrodo (R) y, por lo tanto, tienen una probabilidad P de pasar a través del aislante por efecto túnel.

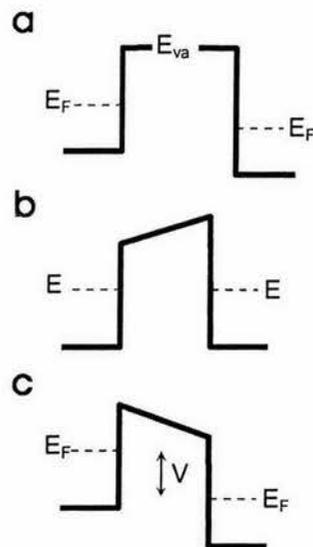


Fig. 5. Barrera de potencial entre dos electrodos. a) Dos electrodos sin interactuar, separados por el vacío. b) Dos electrodos en equilibrio eléctrico, mismo nivel de Fermi. c) Posibilidad de que ocurra el efecto túnel debido a la aplicación de un voltaje (Stroscio y Kaiser, 1993).

3.1.2 Microscopía de Barrido por efecto Túnel (STM).

El Microscopio de Barrido de Efecto Túnel, mejor conocido como STM (por sus siglas en inglés: *Scanning Tunneling Microscopy*), fue inventado por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer en los laboratorios Rüschlikon de IBM en Zurich, Suiza en 1981. Cinco años más tarde Binnig y Rohrer fueron galardonados con el premio Nóbel de Física, junto con Ernest Ruska, quien desarrolló el microscopio electrónico. A pesar de que Binnig, Rohrer y colaboradores, ya habían realizado otros experimentos en STM (Marzo de 1982) el evento que marcó el nacimiento de la Microscopía de Efecto Túnel (STM), fue la obtención de la primera imagen con resolución atómica de la superficie del Si(111) (7×7) obtenida en el otoño de 1982. Esta primera imagen de STM con resolución atómica de una estructura de superficie bien ordenada, hizo al STM diferente y superior comparado con otros instrumentos de tunelamiento en vacío desarrollados anteriormente.

En STM, se aplica un voltaje de polarización (bias) entre una punta metálica afilada (“*tip*”) y la muestra conductora a ser analizada. Al llevar la punta y la superficie de la muestra a una separación de unos cuantos Ångstroms, puede fluir una corriente de tunelamiento debido al efecto túnel mecánico-cuántico antes de que la punta y la muestra alcancen el “punto de contacto mecánico”. La corriente de tunelamiento puede usarse para sondear propiedades físicas locales en la superficie de una muestra, así como para controlar la separación entre la punta y la superficie de la muestra. El control de la distancia basado en el tunelamiento es muy sensible a pequeños cambios en la separación entre los dos electrodos debido a que la corriente de tunelamiento depende exponencialmente de esta separación. Una disminución en la separación de 1Å incrementará la corriente de tunelamiento en un factor de 10.

Si desplazamos la punta sobre la superficie de la muestra mientras mantenemos la corriente de túnel constante por medio de un sistema retroalimentador (“*Feedback Loop*”), podremos seguir el contorno de la superficie con la punta, la cual, a primera aproximación, se mantendrá a una distancia constante de la superficie de la muestra. Monitoreando la posición vertical z de la punta como función de la posición lateral (x,y) , obtendremos una imagen tridimensional $z(x,y)$ de la superficie de la muestra (ver **Fig. 6**).

La clave importante para el desarrollo del instrumento fue el uso de un sistema que pudiera mover la sonda en pequeños pasos controlables, en otras palabras, en dimensiones atómicas. El sistema usado está basado en cristales piezoeléctricos, cerámicas que pueden deformarse de una manera reproducible aplicando un campo eléctrico a través de ellos. Este material se puede expandir, contraer o doblar, permitiendo movimientos muy pequeños en la sonda, laterales y verticales respecto a la superficie de la muestra, para

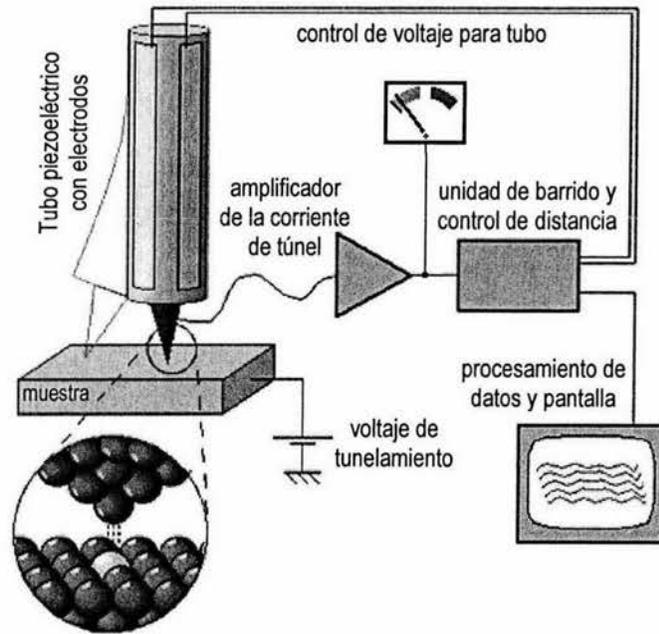


Fig. 6. Diagrama del funcionamiento de un equipo de STM.

lograr una precisión sub-atómica. La imagen de STM se forma por contribución de la topografía de la superficie y de las propiedades electrónicas locales de la superficie, ya que la corriente de tunelamiento depende de la densidad local de estados (LDOS). Teniendo esto en cuenta, la interpretación de las imágenes no siempre es directa, pues un acercamiento de la punta hacia la superficie puede atribuirse a la presencia de una depresión topográfica en la superficie o por una zona con conductividad local más baja (Wiesendanger, 1994).

3.1.3 Modos de operación del STM.

Para producir imágenes el STM se puede operar principalmente de dos maneras. El modo de operación más usado y fácil de implementar, introducido por Binnig, Rohrer y colaboradores, es el modo de *corriente constante* (Fig. 7). En este modo, un sistema retroalimentador obliga a la punta, por medio de un cristal piezoeléctrico, a estar siempre a

una distancia de la superficie de la muestra, tal que la corriente de tunelamiento que fluye entre los dos electrodos permanezca constante. Si se registra el voltaje que debe aplicarse al piezoeléctrico a fin de mantener la corriente de tunelamiento constante, es decir, registrando la altura de la punta $z(x,y)$ como una función de la posición, se puede obtener una imagen topográfica. El modo de corriente constante se puede aplicar para superficies que no necesariamente son planas a escala atómica, como por ejemplo, superficies escalonadas. La altura topográfica de los rasgos de la superficie se puede obtener directamente si se conoce la sensibilidad del elemento piezoeléctrico. Una desventaja del modo de corriente constante (o en general, interacción punta-muestra constante) es el tiempo de respuesta finito del lazo de retroalimentación, el cual impone un límite máximo para la velocidad del barrido.

Para incrementar la velocidad del barrido, se utiliza el modo de *altura constante* (Fig. 7). En este modo, la punta se desplaza rápidamente a una altura constante sobre la superficie de la muestra mientras el lazo de retroalimentación se hace más lento o se desactiva completamente. Las rápidas variaciones en la corriente de tunelamiento son registradas como una función de la posición, proporcionando la información topográfica. Una ventaja significativa de este modo es la rápida velocidad de barrido que se puede alcanzar debido a que ya no está limitada por el tiempo de respuesta del lazo de retroalimentación, excepto solamente por las frecuencias de resonancia mecánica de la unidad del STM. Por consiguiente, se pueden reducir las distorsiones en la imagen debidas a derivas térmicas y a histéresis piezoeléctricas. Adicionalmente, se pueden estudiar mejor los procesos dinámicos en la superficie usando este modo. Por otra parte, es difícil extraer la información de la altura topográfica de las variaciones registradas de la corriente de

tunelamiento en el modo de altura constante, debido a que la dependencia de la distancia con la corriente de tunelamiento (o en general, de cualquier interacción) a menudo no se conoce muy bien. Otra limitación del modo de altura constante es que solo se puede aplicar en superficies atómicamente planas y áreas pequeñas, de otra forma, la punta podría romperse al chocar con una protuberancia de la superficie mientras se desplaza a alta velocidad (Güntherodt y Wiesendanger, 1992).

Hay ventajas inherentes en ambos modos de operación: el primero produce un contraste relacionado directamente a los perfiles de la densidad de carga, mientras que el segundo provee una mayor velocidad de barrido sin ser limitada por el tiempo de respuesta del sistema de desplazamiento vertical.

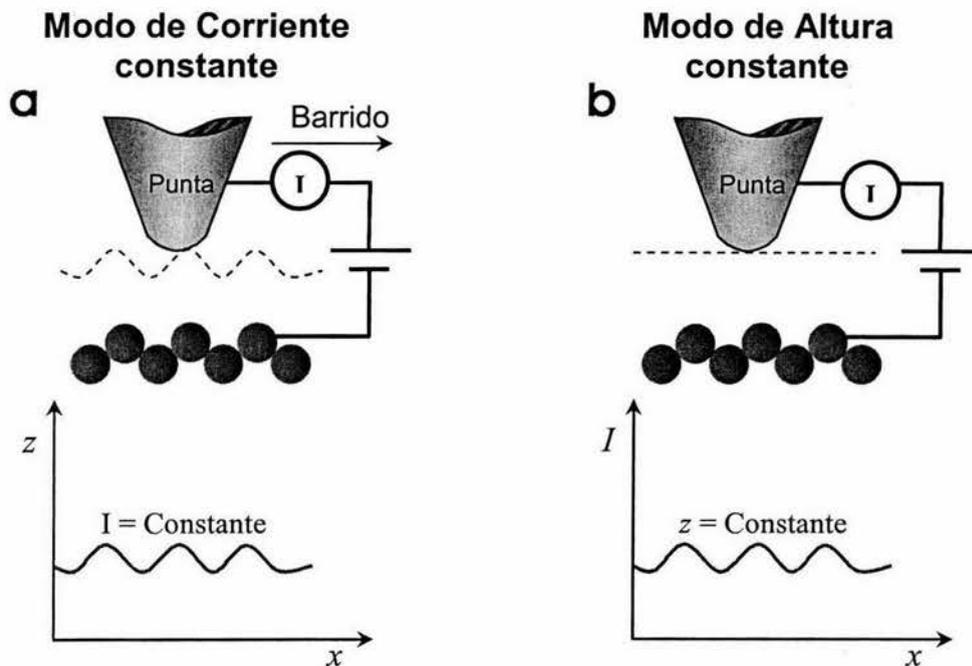


Fig. 7. Ilustración esquemática de los modos de operación de STM (Hansma y Tersoff, en Wiesendanger, 1994).

3.2 Puntas usadas en STM.

La identidad química y el arreglo de los átomos que están más cercanos a la superficie de la muestra, determinan la estabilidad y resolución de la punta de tunelamiento. Estos dos parámetros son, sin embargo, extremadamente difíciles de controlar o cuantificar. A pesar de esta dificultad, se han desarrollado empíricamente una gran variedad de métodos para la fabricación de puntas para Microscopía de Efecto Túnel (STM) capaces de producir imágenes con resolución atómica.

La punta para STM ha sido descrita teóricamente como un pozo de potencial esférico sin características atómicas, un pequeño conglomerado de tres o cuatro átomos, y, como un sólo átomo (**Fig. 8**). Tales modelos se han usado para calcular la dependencia de la corriente túnel en la separación punta-muestra con considerable exactitud (Lang, 1985, 1987) y para explicar las imágenes de alta resolución de las superficies de los metales (Tekman, 1989). El éxito de los modelos de punta de un solo átomo confirma la idea de que la parte activa de la punta de tunelamiento está limitada al átomo o pequeño conglomerado atómico que está más cerca de la superficie (Bonnell, 2001). Debido a que la corriente de tunelamiento es exponencialmente dependiente de la separación punta-muestra, el átomo de la punta más cercano a la superficie de la muestra siempre da la mayor contribución a la corriente de tunelamiento. Un átomo de la punta 3\AA más distante de la superficie que el átomo del frente de la punta contribuirá solamente con el 0.1% al total de la corriente.

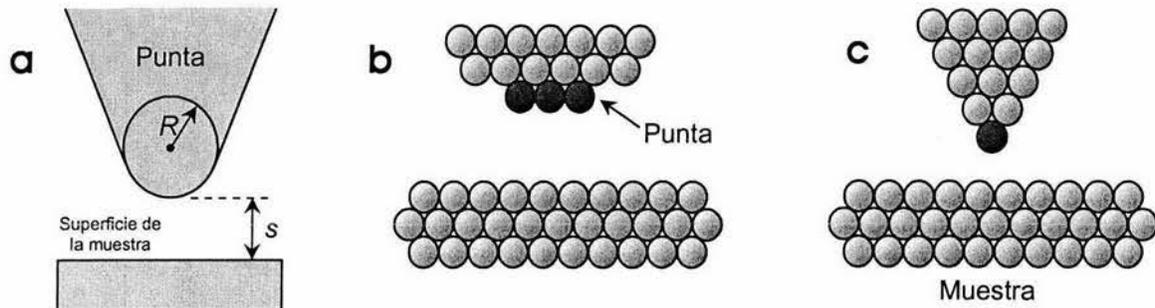


Fig. 8. Diferentes modelos usados para describir la punta de STM. a) Modelo continuo en el cual la punta tiene funciones de onda de tipo-s y características no atómicas, b) Conglomerado atómico o punta multiátomo en el cual varios átomos contribuyen de igual manera a la imagen por tunelamiento. c) En este caso, el único átomo en el ápice de un cristal, es responsable esencialmente para toda la señal de tunelamiento.

3.2.1 Forma de la punta.

Debido a que el aislamiento de la vibración es un factor crítico en el diseño del microscopio, la punta debe ser suficientemente gruesa (0.25 a 1 mm) y terminar en punta rápidamente. Tal punta, tiene una frecuencia de resonancia más alta que una larga y delgada; y en la práctica, las puntas con radios exponencialmente decrecientes son bastante fáciles de producir (Nicolaidis *et al.*, 1988). Es necesario hacer énfasis que el factor crítico para el desempeño de la punta es la estructura microscópica de la punta o su ápice, la cual es mucho más difícil de controlar. La evidencia experimental indica que los componentes críticos de puntas de alta resolución son de hecho, las “minipuntas” con radios $<100 \text{ \AA}$, que son observadas al final de las puntas (Van de Walle *et al.*, 1986, Chiang y Wilson, 1986, Tiedje *et al.*, 1988).

Aunque las minipuntas se forman con una variedad de técnicas de preparación, el origen de estas estructuras no es muy claro, y no hay un modo o “receta” para reproducirlas. La forma y arreglo de las minipuntas son factores importantes que pueden afectar la estabilidad de la punta y limitan la rugosidad observable de la superficie. Por

ejemplo, si una punta consiste en varias minipuntas ampliamente espaciadas, cada una estará cerca de la superficie de la muestra, la minipunta por la que ocurre el tunelamiento puede cambiar durante la obtención de la imagen. Esta situación provocará la obtención de imágenes confusas y, en casos especiales, obtención de interesantes imágenes dobles, que son fáciles de reconocer por la repetición de formaciones de la superficie idénticas. Un ejemplo de tales imágenes se muestra en la **Fig. 9**. Esto nos puede llevar a una incorrecta interpretación del tamaño, forma o altura de tales características; algunos ejemplos de estas anomalías se ilustran en la **Fig. 10**.

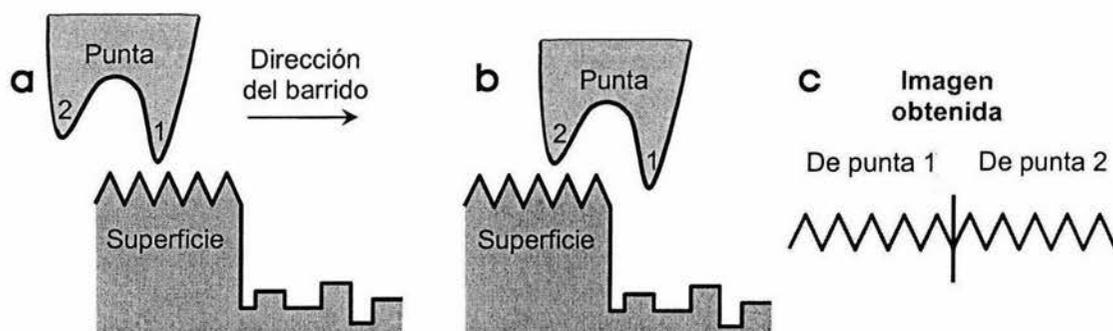


Fig. 9. a) Inicialmente, la punta 1 que está más cerca de la superficie, traza la topografía del lado izquierdo de la superficie. b) Después, cuando la punta 1 se extiende hacia abajo para alcanzar el lado derecho de la superficie, la punta 2 interrumpe al hacer tunelamiento de la parte del lado izquierdo de la superficie. c) La doble imagen se compone de la topografía del lado derecho de la superficie, trazada primero por la punta 1 y luego por la punta 2.

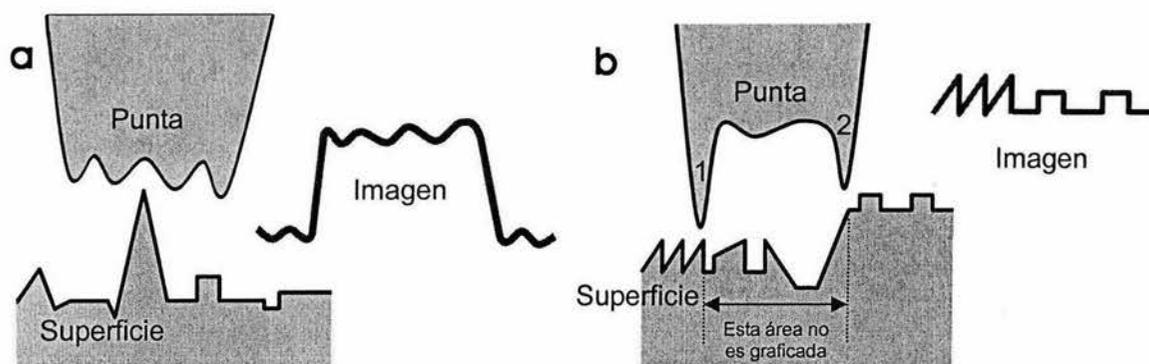


Fig. 10. Algunos casos de anomalías por las puntas. a) En esta figura, es la topografía de la superficie de la punta la que es trazada. b) En este caso, una parte de la superficie no es graficada debido a un efecto de punta múltiple. Conforme la punta barre de izquierda a derecha, el punto de acercamiento punta-muestra más cercano cambia debido a la saliente en la superficie. Esta anomalía puede ser detectada por discontinuidades en la imagen.

La estructura atómica de la punta, la cual a menudo está cambiando y es difícil de controlar, también es un aspecto crítico para el desempeño del STM. Si varios átomos o pequeños cúmulos de átomos en el extremo de la punta actúan independientemente, la imagen de STM será una superposición de dos o más imágenes y, por lo tanto, aparecerá distorsionada. No hay una receta para decidir si una imagen en particular es producto de un artefacto producido por la punta, sólo la experiencia del operador puede llegar a tal interpretación.

3.2.2 Material de la punta.

La especie química del átomo o átomos de la punta puede ser un factor importante en el desempeño del STM. Metales como el Na, el cual tiene fundamentalmente electrones de la banda-*s* en el nivel de Fermi, se espera que se comporten de manera diferente de metales como el W, el cual tiene electrones de la banda-*d* en el nivel de Fermi. Se ha propuesto que la resolución más alta se obtiene cuando el tunelamiento es hacia o desde los orbitales-*d*, debido a que los electrones en estos orbitales son considerablemente más localizados que los electrones de los estados-*s*. La punta con electrones en la banda-*d* es más sensible a pequeños detalles, debido a que el elemento de la matriz de tunelamiento aumenta por una mayor localización de carga. Aunque en realidad no hay correlaciones experimentales conocidas entre el material de la punta y su resolución, la mayoría de las imágenes con resolución atómica se han obtenido con puntas de metales de banda-*d* como el W y el Pt. Sin embargo, también se ha alcanzado resolución atómica con puntas de oro, un metal que tiene fundamentalmente electrones-*s* en el nivel de Fermi (Rich, 1989) (En el átomo de Au los niveles *5d* y los *4f* tienen mayor energía que el electrón *6s*).

La reactividad química y la difusión superficial puede ser también una base para escoger el material de la punta. Por ejemplo, las puntas de metales nobles como el oro o el platino son menos susceptibles a la contaminación que las puntas formadas de metales fácilmente oxidables como el tungsteno. Esto puede ser particularmente importante cuando se usa STM bajo condiciones ambientales (STM en aire), en el cual se espera que una punta de tungsteno tenga un recubrimiento de óxido además de una capa adsorbida de contaminantes atmosféricos. Debido a que la calidad de la imagen depende del arreglo de un solo átomo o un pequeño número de átomos, los desplazamientos de los átomos por difusión superficial podrían causar cambios abruptos en la calidad de la imagen. Por lo tanto, la punta es más estable cuando los átomos activos están fuertemente enlazados a la superficie de la punta. Por ejemplo, la estabilidad a temperatura ambiente de las puntas formadas sobre una superficie de W(111) está asegurada por la alta energía de activación para la difusión superficial de los átomos de tungsteno de 1.8 eV (Fink, 1986).

3.2.3 Fabricación de puntas.

Aunque es difícil controlar la estructura atómica en el extremo de la punta de tunelamiento, se ha desarrollado empíricamente un buen número de métodos que permiten la preparación de puntas capaces de lograr resolución atómica. La gran variedad de materiales y métodos usados varían en elegancia y complejidad; y aunque algunos procedimientos son menos reproducibles que otros, todos pueden ser usados para fabricar puntas capaces de producir imágenes de resolución atómica.

Binnig y colaboradores, fabricaron las primeras puntas con un alambre de tungsteno de 1 mm de diámetro que fue afilado mecánicamente desgastándolo en ángulos de 90°. Las puntas producidas de esta manera tenían radios que van desde miles de Angstroms hasta

1 μ m (Binnig *et al.*, 1982). Feenstra y Fein obtuvieron imágenes con resolución atómica de superficies de GaAs usando puntas producidas de esta manera pero también reportaron que tales puntas tuvieron una estabilidad limitada y a menudo exhibían cambios abruptos en resolución y en la posición-z (Feenstra y Fein, 1985). También se han usado puntas de Pt y Pt-Ir afiladas mecánicamente obteniendo resultados similares. En los casos de estos dos materiales, que son más blandos que el tungsteno, se puede obtener una punta simplemente cortando el extremo del alambre en ángulo con unas pinzas de corte o con unas tijeras. En la **Fig. 11** se muestra una punta producida de esta manera.



Fig. 11. Imagen de una punta de platino-iridio fabricada mediante corte en ángulo con pinzas de corte.

3.2.4 Fabricación de puntas de W en el laboratorio.

El método más común para preparar puntas de W es la erosión electroquímica. Las puntas usadas para nuestros estudios de STM se prepararon utilizando esta técnica. Para ello, se utiliza un alambre de tungsteno de 0.25 mm de diámetro como electrodo de trabajo en la celda electroquímica. Como electrolito se utiliza una solución 6N de NaOH y como contraelectrodo un aro de cobre colocado sobre la superficie del electrolito y rodeando al

alambre de tungsteno. Se suele usar también como electrolito una solución 5M de KOH. La parte inmersa del alambre de W es erosionada conforme pasa una corriente AC o DC entre los electrodos. Los parámetros típicos de la celda son 12 V y 10 mA. Debido a que la erosión del alambre ocurre preferentemente en el menisco de la solución, se llega a formar un cuello muy estrecho provocando que la parte inmersa de la punta se desprenda por su propio peso. La erosión se detiene en este punto por un controlador de retroalimentación que detecta la reducción brusca en la corriente (**Fig. 12**). La punta se enjuaga con agua destilada y se inspecciona su forma en el microscopio óptico. Una vez hecho esto, la punta está lista para ser usada o almacenarse en un ambiente inerte.

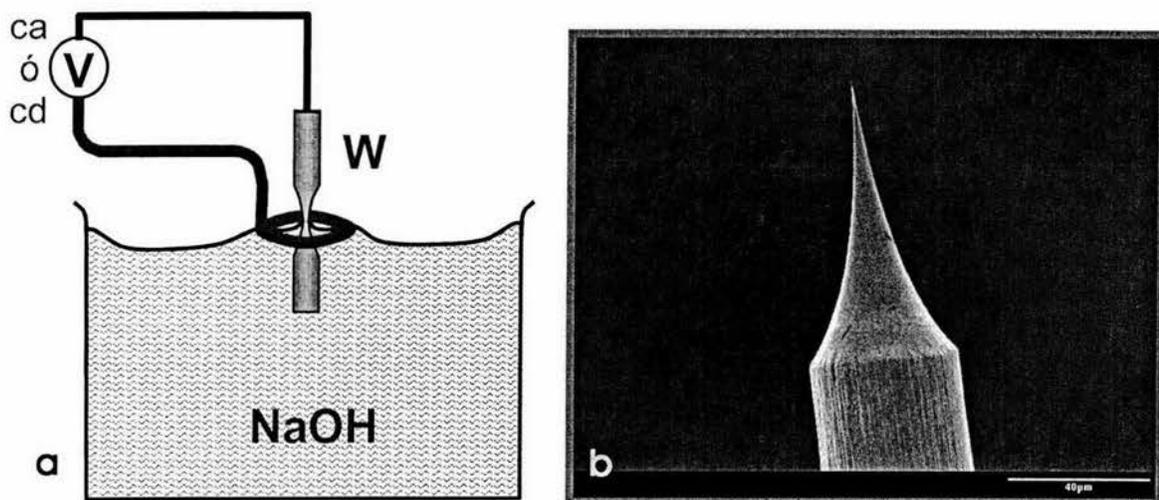


Fig. 12. a) Esquema del arreglo para la fabricación de puntas de tungsteno por erosión electroquímica. b) Imagen de SEM de una punta fabricada con alambre de tungsteno por electroerosión.

3.3 Preparación de superficies de oro reconstruidas.

3.3.1 Métodos de reconstrucción de la superficie.

3.3.1.1 *Erosión iónica y tratamiento térmico en UHV.*

Inicialmente la forma más segura y directa de preparar superficies de oro reconstruidas de alta calidad era la rutinariamente escogida en la ciencia de superficies: aplicar ciclos de erosión iónica y tratamiento térmico a la muestra en una cámara de ultra alto vacío (UHV) hasta que emergiera la estructura de la superficie deseada. La estructura y limpieza de la muestra pueden ser verificadas en repetidas mediciones mediante difracción de electrones y espectroscopía de electrones Auger.

Las condiciones típicas para tales ciclos son erosión iónica a temperatura ambiente con iones de Argón por 45 min a 5×10^{-5} Torr y tratamiento térmico por calentamiento resistivo por 20 – 30 min a 450 – 550 °C. El número de ciclos de erosión iónica y tratamiento térmico depende totalmente del estado de la superficie, variando de 10 para muestras pulidas mecánicamente y 1 para un rápido re-acondicionamiento de la superficie entre dos experimentos electroquímicos. La desventaja de usar erosión iónica para la limpieza de superficies, es la producción de una gran cantidad de defectos y desorden en la superficie, sobre todo en semiconductores.

3.3.1.2 *Tratamiento térmico por flama y electropulido.*

Debido a que en general no es fácil disponer de un equipo de UHV para la preparación de las superficies monocristalinas, se suele usar un mecanismo de preparación más simple introducido por Clavilier y colaboradores, llamado tratamiento térmico por flama (*flame annealing*) que inicialmente fue usado para la preparación de superficies de Pt

monocristalinas planas, limpias, y bien ordenadas a partir de alambres (Clavilier *et al.*, 1983). El tratamiento térmico por flama se ha convertido a través de los años en un método muy simple y extremadamente capaz de preparar superficies monocristalinas de alta calidad, y que ha sido demostrado como efectivo en diferentes metales tales como Pt (Clavilier *et al.*, 1990), Ir (Motoo y Furuya, 1984), Au (Batina *et al.*, 1994), etc.

Se ha reportado que para el Au(100), el electropulido de la superficie en una solución de cianuro, después del pulido mecánico pero antes del tratamiento térmico por flama, produce grandes terrazas atómicamente planas (Batina *et al.*, 1994 y Magnussen *et al.*, 1993). Mientras que las superficies de oro pulidas mecánicamente seguidas de tratamiento térmico por flama, usualmente exhiben terrazas planas de varias decenas de nanómetros de ancho separadas por escalones monoatómicos. El electropulido adicional en la solución de cianuro produce terrazas mucho más grandes, de $0.1 - 0.5 \mu\text{m}$ de ancho y separadas por grupos de escalones. Tales terrazas planas constituyen una superficie ideal para estudios de STM (Dakkouri y Kolb, 1999).

3.3.1.3 *Reconstrucción inducida por un potencial.*

La reconstrucción inducida por un potencial es especialmente valiosa de mencionar, debido a que la estructura superficial puede cambiar considerablemente, como es el caso del Au(100) con potencial de electrodo en una solución electroquímica. Este efecto subraya la fuerte influencia que los parámetros electroquímicos pueden tener en las propiedades estructurales y electrónicas de una superficie metálica, tal como el exceso de carga en la superficie.

Se observó inicialmente para el Au(100), y después para las otras dos caras de bajos índices, que la aplicación de un potencial de electrodo suficientemente negativo (o carga

superficial negativa) a una superficie de oro expuesta no reconstruida, causa que la superficie se reconstruya (Kolb, 1986 y Schneider, 1988).

En el caso del oro, las superficies expuestas no reconstruidas están en un estado metaestable, estando impedida la reconstrucción de la superficie no cargada a temperatura ambiente por una barrera de activación. Aplicando un potencial de electrodo negativo con respecto al potencial de cero carga (PZC) obviamente reduce la barrera de activación a tal grado que la reconstrucción es restaurada dentro de un corto tiempo de segundos o minutos, aún a temperatura ambiente. Por ejemplo, para potenciales debajo de ~ -0.2 vs SCE (Saturated Calumel Electrode) se obtendría de 10 – 20 min. Esta reconstrucción inducida por potencial fue reportada con más a detalle en los estudios de Gao y Hamelin (Gao, 1991,1992, 1993 y Hamelin, 1993) con STM in-situ.

Una reconstrucción inducida por potencial puede ser fácilmente distinguible de la reconstrucción inducida térmicamente (tratamiento por flama), comparando las imágenes de STM: una superficie reconstruida inducida por potencial, la cual sólo existe para la interfase metal-electrolito y que es obviamente causada por el exceso de carga negativa en la superficie, tiene pequeños dominios reconstruidos con diferentes orientaciones en la misma terraza, mientras que la reconstrucción inducida térmicamente muestra a menudo un solo dominio por terraza, como se muestra en la **Fig. 13** (Dakkouri y Kolb, (1999)).

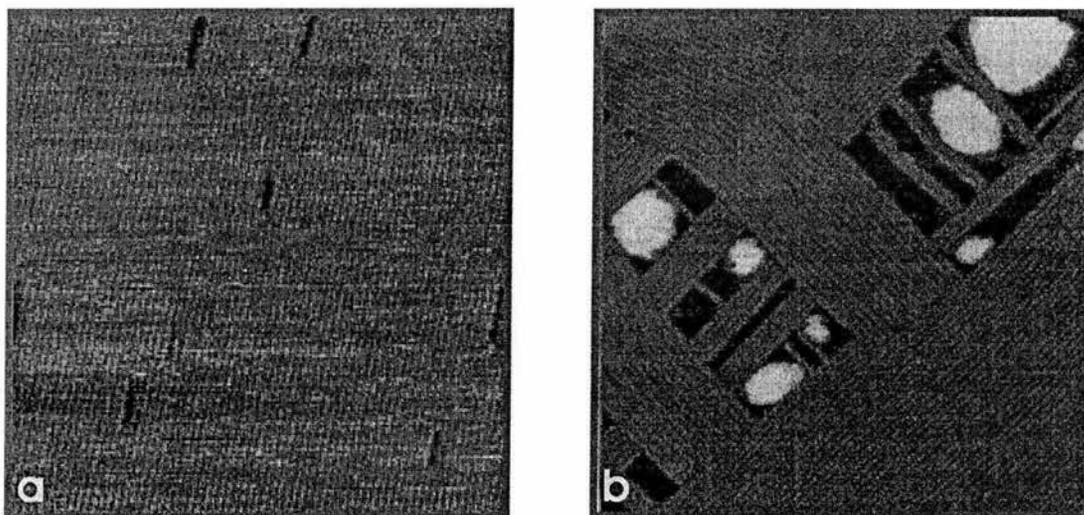


Fig. 13. Reconstrucción de la superficie Au(100), a) por tratamiento térmico por flama y b) inducida por un potencial (*Dakkouri y Kolb, 1999*).

3.3.2 Preparación del cristal Au(100) utilizado.

Antes de realizar nuestros experimentos de adsorción de yodo por los dos métodos utilizados, el de inmersión en solución de yoduro de potasio (KI) y el del uso de la celda electroquímica de estado sólido, se requirió de una preparación previa del cristal de Au(100) que consistió en un pulido electroquímico, seguido por un tratamiento térmico por flama, para asegurarnos de contar con una superficie completamente limpia libre de cualquier otro adsorbato para nuestros experimentos de adsorción de yodo.

3.3.2.1 Pulido Electroquímico.

Para el tratamiento del pulido electroquímico, el cristal es sumergido en una solución de ácido sulfúrico (1M H_2SO_4). El pulido electroquímico es la remoción de material de la superficie por la acción electrolítica; el H_2SO_4 actúa como el electrolito en nuestra celda electroquímica. Uno de los electrodos, es una lámina de acero inoxidable que se encuentra dentro de la solución, y el otro es el cristal de oro. Los electrodos están conectados a una fuente de corriente directa que proporcionará la corriente y el voltaje

necesarios para que fluya una densidad de corriente $j = 2 \text{ A/cm}^2$ en la superficie del cristal durante 10 a 15 segundos, tal como se muestra en la **Fig. 14**.

El cristal se saca y se enjuaga muy bien con agua destilada para después sumergirlo en una solución de ácido clorhídrico (5M HCl) para remover la capa de óxido formada en la superficie del cristal provocada por la electroerosión. Este procedimiento se repite las veces que sean necesarias, hasta que se observe que una gota de agua no “moje” la superficie al poner el cristal en forma vertical. Esta prueba nos asegurará que hayamos obtenido un pulido fino y uniforme en la superficie de nuestro cristal. Posteriormente, el cristal se sumerge en agua desionizada y se coloca en un baño de ultrasonido durante 5 minutos. Una vez terminado el ultrasonido, se saca el cristal y se pone a secar para después proceder con el tratamiento térmico por flama. Es importante señalar que el proceso de electropulido no produce la reconstrucción de la superficie.

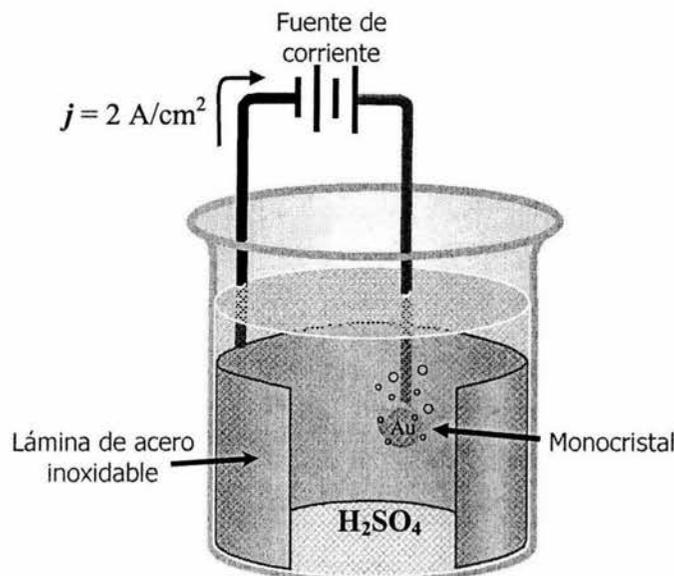


Fig. 14. Esquema del dispositivo utilizado para el pulido electroquímico del monocristal en la solución de ácido sulfúrico.

3.3.2.2 Tratamiento térmico por flama (*Flame Annealing*).

Para el tratamiento térmico por flama, se sujeta el cristal de oro por un alambre de platino alrededor de su circunferencia sosteniéndose por unas pinzas, para una mejor manipulación. El cristal se calienta al rojo vivo en una flama de gas butano, preferentemente por la superficie posterior del cristal (cara no pulida) por un período de unos cuantos minutos, dependiendo del tamaño de la muestra y de la condición de la superficie, moviendo el cristal periódicamente dentro y fuera de la flama restringiendo el calor por unos cuantos segundos para evitar fundir el cristal. En nuestro caso, el tiempo de calentamiento fue alrededor de 2 o 3 minutos. Para una mejor apreciación del color de la temperatura del cristal, se apagaron las luces del laboratorio durante el calentamiento del cristal por la flama (ver **Fig. 15**). Una vez terminado el tratamiento térmico, se retira el cristal de la flama y se coloca sobre la superficie limpia de una gruesa placa de cobre para su enfriamiento y se cubre con un vaso de precipitado para evitar que se depositen sobre el cristal partículas de polvo o fibras que anden en el ambiente. Una vez hecho esto, se debe esperar de 15 a 20 minutos para que el cristal se enfríe (alcance la temperatura ambiente)

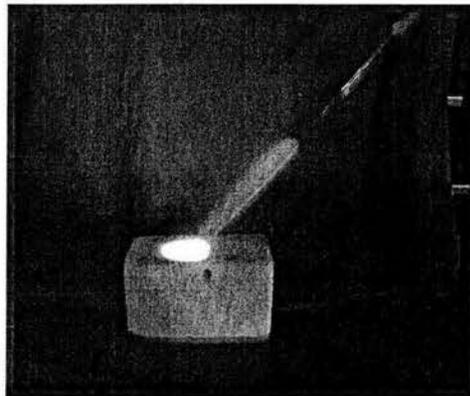
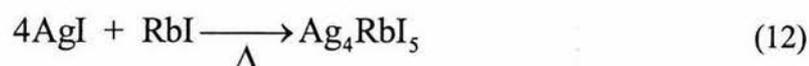


Fig. 15. Tratamiento térmico por flama (*Flame annealing*) del monocristal de oro previo al análisis en STM.

antes de empezar a analizar la superficie en el STM, esto reducirá al mínimo la distorsión de las imágenes por deriva térmica. El cristal no debe sumergirse en agua para enfriarse repentinamente, pues perderíamos al instante la reconstrucción de la superficie.

3.4 Fabricación de la fuente de yodo de estado sólido.

La fuente de yodo consiste en una celda electroquímica de estado sólido, la cual se fabricó a partir de una pieza de cerámica cilíndrica y hueca, de alrededor de 4mm de diámetro interno y 8 mm de largo, en cuyo interior se preparó el compuesto Ag_4RbI_5 siguiendo la receta de Furman y Harrington (1996). Este compuesto posee una alta conductividad iónica a temperatura ambiente (Owens y Argue, 1967), y se obtiene fácilmente a partir de la mezcla de yoduro de plata y yoduro de rubidio en una proporción de 4:1 mediante la siguiente reacción:



Los dos reactivos se mezclaron y molieron de acuerdo a las proporciones indicadas en un mortero. Una vez molidos y mezclados perfectamente se colocaron dentro de la cerámica. En el fondo de la cerámica se introdujo previamente una malla metálica, la cual serviría como uno de los electrodos de la celda electroquímica de estado sólido. La cerámica se calienta en la flama hasta fundir la mezcla. Al enfriarse se solidificará para obtenerse una pastilla del compuesto iónico Ag_4RbI_5 . Justo en el momento en que la mezcla está fundida, se coloca en la parte superior otra malla metálica que servirá como el otro electrodo (ánodo). Al solidificarse la mezcla, queda confinada en una especie de emparedado entre las mallas metálicas que se conectan a una fuente externa de voltaje

directo. Por tratarse de un conductor iónico, la corriente a través de la celda se debe a la difusión de los iones Ag^+ hacia el cátodo y por los iones I^- hacia el ánodo.

En el ánodo el ión yoduro es oxidado para formar yodo molecular, el cual se desorbe al aire. Los iones Ag^+ migran a través de la pastilla y son reducidos a Ag en el cátodo (ver Fig. 16). De esta manera, se pueden producir flujos razonables de yodo debido a la alta movilidad de los iones plata en el compuesto Ag_4RbI_5 (Furman y Harrington, 1995). Las magnitudes de corriente utilizadas en este trabajo fueron del orden de algunas decenas de microampere, hasta $200 \mu\text{A}$.

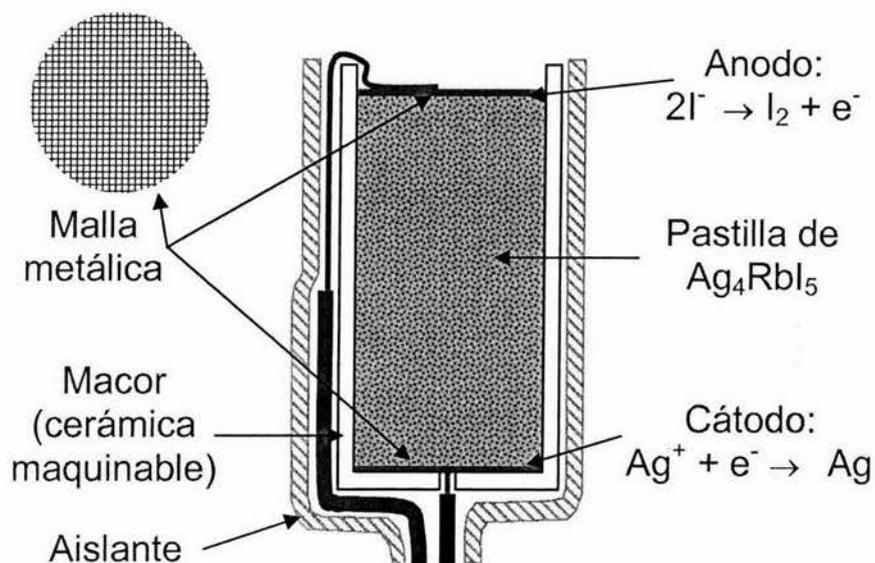


Fig. 16. Corte longitudinal de la celda electroquímica de estado sólido.

3.5 Procedimiento experimental.

El cristal de oro utilizado para los experimentos que comprende esta tesis es un monocristal comercial proveído por la compañía SPL (Surface Preparation Laboratory, Holanda). Consiste en un pequeño disco de oro (99.999%) con dimensiones de 10 mm de

diámetro y 2 mm de espesor, orientado en la dirección Au(100) con una precisión $< 0.1^\circ$ (Fig. 17). La superficie del cristal de Au(100) utilizado en nuestros experimentos de adsorción de yodo fue preparada mediante un pulido electroquímico en una solución 1M de H_2SO_4 con una densidad de corriente de $2 A/cm^2$ durante 10 a 15 seg., y enjuagada luego en una solución 5M de HCl, seguido de un enjuague en ultrasonido con agua desionizada por 5 minutos. Posteriormente se le dió un tratamiento térmico por flama calentándolo al rojo vivo en una flama de gas butano por tiempo de 2 - 3 minutos.



Fig. 17. Comparación del tamaño del monocristal de oro.

El microscopio utilizado en nuestros experimentos es un microscopio de efecto túnel (STM) que opera en condiciones ambientales conectado a un controlador comercial *NanoScope® E* (Scanning Probe Microscope Controller) fabricado por *Digital Instruments* (Veeco Corporation). Se emplearon dos cabezas de microscopio: Tipo “A” con alcance máximo de $0.5 \mu m \times 0.5 \mu m$; y la tipo “D”, con un alcance mayor de $12 \mu m \times 12 \mu m$. Se utilizaron puntas de tungsteno fabricadas en el laboratorio por erosión electroquímica en solución 6N de NaOH.

Después de la preparación de la superficie de oro mediante electropulido y tratamiento térmico por flama, el paso siguiente fue la adsorción de yodo sobre el cristal. El tratamiento térmico por flama produce una superficie reconstruida, lo que no se puede lograr simplemente con electropulido. Para la adsorción de yodo se contó con dos métodos: el primero, por inmersión del cristal en una solución 1mM de KI recién preparada, variando el tiempo de 1 a 3 min. Una vez transcurrido el tiempo, se remueve el cristal de la solución y se enjuaga con agua desionizada para remover el exceso de yodo que pudiera haber quedado en la superficie y se seca con aire a presión. El segundo método consistió en exponer el cristal directamente a vapores de I_2 producidos por una fuente de yodo de estado sólido descrita anteriormente. La celda electroquímica se orientó hacia el cristal de oro separada por no más de 1.5 cm, con la ayuda de un soporte especial maquinado en los talleres del CCMC y en el laboratorio. En la **Fig. 18** se puede observar la manera en que se montó la celda electroquímica con ayuda del soporte sobre el microscopio STM.

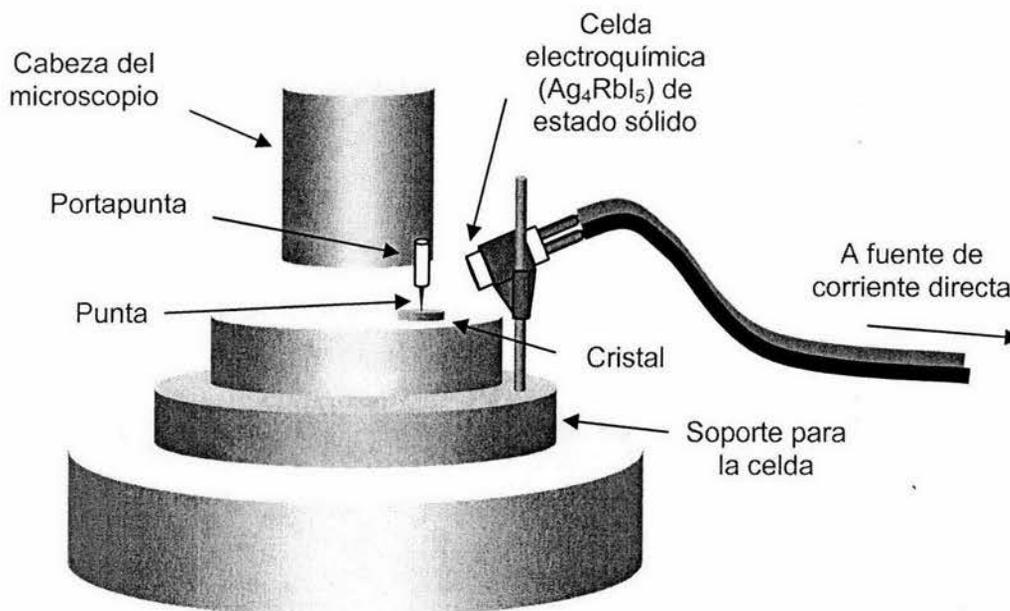


Fig. 18. Esquema de la fuente de yodo de estado sólido montada sobre el microscopio STM.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Obtención de la reconstrucción de la superficie Au(100) y la transición “hex” \rightarrow (1 \times 1).

Como ya habíamos mencionado anteriormente, la superficie de algunos metales se reconstruye, es decir, su última capa toma un arreglo diferente al del bulto, formando una estructura diferente a la (1 \times 1). En el caso del oro (con estructura cristalina fcc) las superficies de sus tres índices más bajos se reconstruyen de una manera muy diferente entre sí. En el caso de la superficie (100), esta se reconstruye formando una red pseudo-hexagonal sobre la malla cuadrada de la capa siguiente inferior, formando una estructura conocida en la literatura como (20 \times 5) (Van Hove *et al.*, 1981), ó simplemente “hex”. Imágenes de STM con resolución atómica de esta reconstrucción muestran el arreglo hexagonal de la superficie, acompañado de una modulación unidireccional provocado por el “desacomodo” o la no coincidencia entre la red hexagonal y la red cuadrada del sustrato. A baja resolución, las imágenes de la reconstrucción hex-Au(100) muestran líneas paralelas brillantes separadas 1.4 nm entre sí.

Otra cara de Au que también se reconstruye es la (110), formando una estructura (1 \times 2) que es la más común, aunque también se han reportado la (1 \times 3) y la (1 \times n), donde $n = 5, 7, \dots$

La reconstrucción de la cara Au(111) es muy peculiar y vale la pena comentarse. Las imágenes de STM de esta superficie son inconfundibles: se caracterizan por la aparición de filas dobles, unidireccionales o en forma de “zig-zag”, separadas entre sí 6.3

nm (Dakkouri y Kolb, 1999). Las líneas de corrugación perpendiculares a estas filas dobles pueden ser identificadas como regiones de transición entre los dominios de apilamiento fcc y hcp. La simetría-tres de la reconstrucción de la estructura ($\sqrt{3} \times 22$) involucra la existencia de tres dominios rotacionales que a menudo forman una superestructura que consiste en doblamientos periódicos de las líneas paralelas de corrugación a 120° (Fig. 19). Esta estructura llamada comúnmente “estructura herringbone” es causada por una deformación elástica a largo alcance favoreciendo una contracción isotrópica efectiva en una escala mayor que la contracción uniaxial localmente favorable. Esta contracción uniaxial es de un 4.55% respecto a la estructura del bulto en una de las tres direcciones [110] (Wiesendanger, 1994). Además de la periodicidad local ($\sqrt{3} \times 22$), la estructura “herringbone” como se mencionó anteriormente, presenta una periodicidad adicional de mayor extensión espacial.

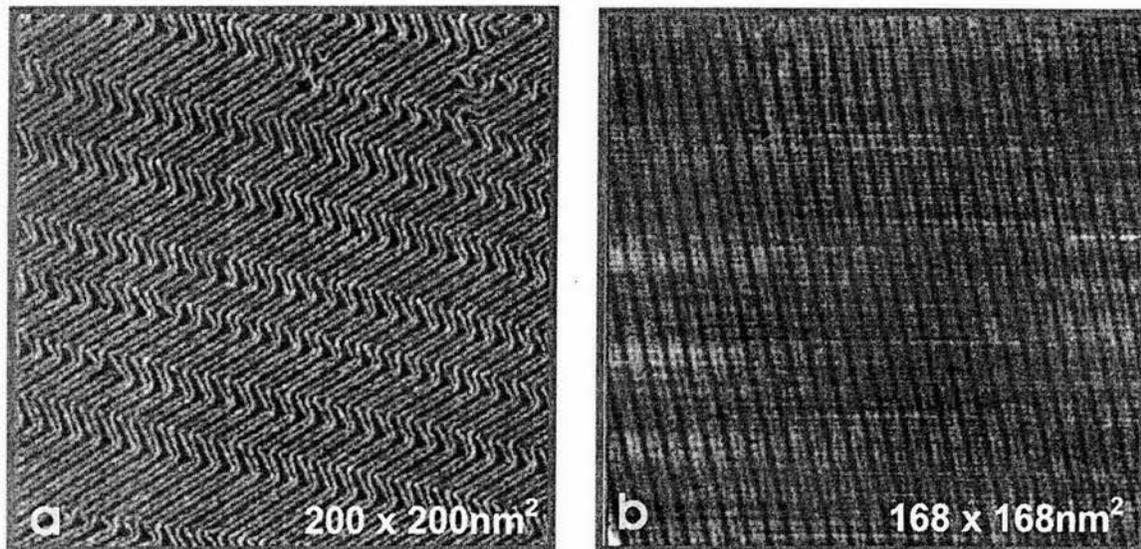


Fig. 19. Imágenes de STM de la reconstrucción Au(111)-($\sqrt{3} \times 22$). a) Modulaciones “zig-zag” conocidas como “herringbone”. b) modulaciones uniaxiales de la reconstrucción, las filas dobles están alineadas a lo largo de los escalones. La diferencia entre ambas se debe a condiciones de calentamiento diferentes (Dakkouri y Kolb, 1999).

El arreglo no paralelo de las líneas de corrugación observado en los puntos de doblamiento (“codos”) está relacionado con el cambio simultáneo de la dirección de la contracción. Sin embargo, se ha reportado recientemente que la reconstrucción de la estructura Au(111)- ($\sqrt{3} \times 22$) inducida por el calentamiento por flama a temperaturas “bajas” (flama color rojo) puede mostrar las filas dobles paralelas sin doblamientos [Fig. 19b)] (Dakkouri y Kolb, 1999).

La reconstrucción pseudo-hexagonal del Au(100) fue obtenida en este trabajo por el procedimiento anteriormente descrito, para después observar la “topografía” de su superficie mediante STM. En la **Fig. 20a)** podemos observar una imagen de STM de la superficie Au(100) de $35 \times 35 \text{ nm}^2$ que muestra un patrón de líneas paralelas extendidas sobre toda la superficie, característico de una superficie reconstruida de un cristal por un tratamiento térmico apropiado. En **Fig. 20b)** podemos observar una imagen obtenida 72 s después que a) bajo las mismas condiciones, que muestra como empieza a levantarse la reconstrucción al encenderse la fuente de yodo de estado sólido. En la parte inferior de la imagen b) se aprecia el inicio del proceso de transición. El levantamiento de la reconstrucción (hex) \rightarrow (1x1) en esta secuencia de imágenes es evidente por las siguientes razones: 1) las líneas paralelas, características de la estructura (hex) desaparecen en la imagen c), y 2) en su lugar se observa la aparición de varias islas, provenientes del 24% de exceso de átomos expulsados durante la transición (Magnussen *et al.*, 1993). Esta secuencia de imágenes muestra, aunque no con resolución atómica, el levantamiento de la reconstrucción promovido por la adsorción de yodo.

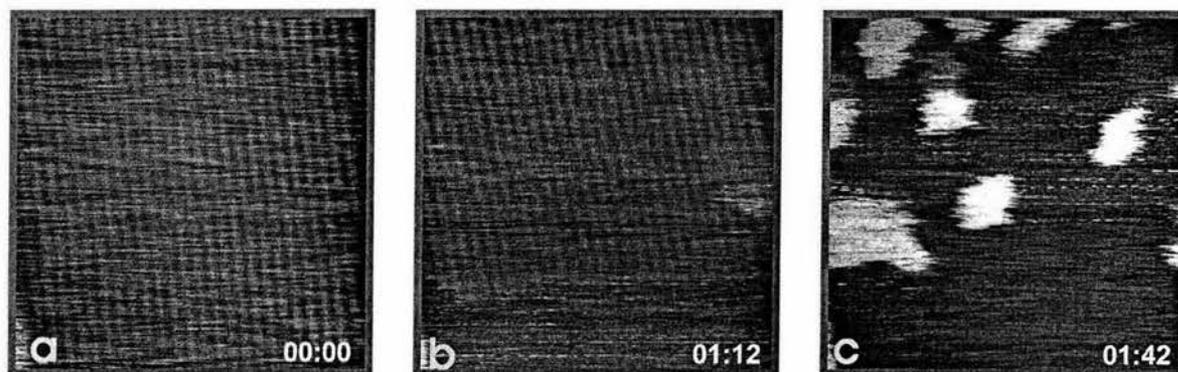


Fig. 20 Imágenes de STM que muestran a) la superficie Au(100) completamente reconstruida, b) cómo empieza a levantarse la reconstrucción en la parte inferior de la imagen por la influencia del yodo y c) la formación de islas monoatómicas provenientes del exceso de átomos. El tamaño de las imágenes es de $35 \times 35 \text{ nm}^2$.

La **Fig. 21** muestra otras dos imágenes de STM del levantamiento de la reconstrucción en otra sesión de trabajo. En este caso, el levantamiento de la reconstrucción no fue inducido por la adsorción de yodo, sino por la adsorción incontrolada de contaminantes ambientales. En ellas se puede apreciar claramente el carácter altamente anisotrópico del levantamiento de la reconstrucción, es decir, una vez que empieza en un punto, la transición $(\text{hex}) \rightarrow (1 \times 1)$ corre a lo largo de la fila, en donde los átomos de oro desprendidos se unirán entre sí para formar cúmulos que darán origen a islas monoatómicas. En la imagen de la **Fig. 21b**) se aprecia una pequeña isla monoatómica (mancha brillante) de unos 3.5 nm de diámetro que creció hasta los 9.7 nm de diámetro después de 613 segundos. La fuente de yodo se encendió hasta que transcurrieron 7 minutos y medio después de que se tomó la imagen de a), pero la reconstrucción se levantó por completo y drásticamente a los 5 minutos de haber encendido la fuente. Estas secuencias de imágenes sugieren que el mecanismo de levantamiento de la reconstrucción debido a la adsorción de gases ambientales es más lento que la producida por la adsorción específica de yodo, lo que es razonable dado que la adsorción de yodo es un proceso de

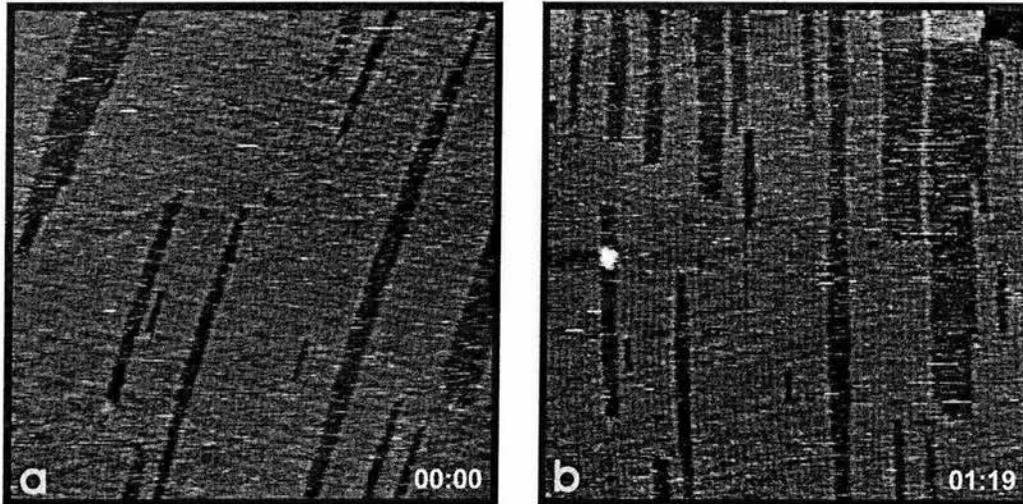


Fig. 21. Imágenes de STM mostrando el levantamiento de la reconstrucción y su carácter anisotrópico, en ausencia de yodo. El tamaño de las imágenes es de $82 \times 82 \text{ nm}^2$.

quimisorción donde la distribución de carga del substrato se ve alterada, y como ya se explicó, el exceso de carga superficial promueve el levantamiento de una reconstrucción por un proceso conocido como “inducido por carga” [Dakkouri y Kolb 1999].

Es importante aclarar que la diferencia en la orientación de las líneas de reconstrucción de las imágenes de la Fig. 21, tomadas con solo 79 s de diferencia, se debe a un artefacto instrumental conocido como “deriva térmica” del microscopio durante la adquisición de las imágenes. En a) la dirección del barrido vertical es de arriba hacia abajo y en b) de abajo hacia arriba.

Para la formación inicial de las estructuras hexagonales compactas con una mayor densidad de átomos que la superficie no reconstruida, se requiere del transporte de masa desde cúmulos vecinos. Este proceso puede visualizarse involucrando tres pasos distinguibles: (1) desprendimiento de ad-átomos de oro de los cúmulos, (2) difusión de ad-átomos a través de la terraza, y (3) nucleación y crecimiento de hilos “hex” ordenados. Los ad-átomos, una vez formados, son capaces de difundirse y luego de aglomerarse en hilos

hexagonales bien ordenados que se pueden extender distancias substanciales lejos de las “fuentes” de cúmulos.

La **Fig. 22** muestra una imagen con resolución atómica de la superficie reconstruida (hex)-Au(100) donde se observa que los “hilos” de la reconstrucción están formados por hexágonos irregulares (indicado en la imagen), que por su posición de no coincidencia con el substrato cuadrado, originan una modulación en la intensidad de la imagen causada por los diferentes sitios de enlace que ocupan los átomos de la capa pseudo-hexagonal con respecto a la capa atómica inferior. Estos hilos con un ancho de 3 átomos, como se aprecia en la imagen, que corren a lo largo de la reconstrucción se encuentran alineados cada 1.4 nm, medidos perpendicularmente del centro de un hilo al centro del siguiente.

En la **Fig. 23** se representa un modelo de la reconstrucción de la capa superior pseudo-hexagonal de una superficie fcc de Ir(1 × 5)-(100). Sin embargo, la reconstrucción de la superficie (100) de Au y Pt es más complicada. Para (hex)-Au(100), la estructura corresponde a una celda unitaria c(26 × 68) más grande y compleja, la cual puede imaginarse como un gran dominio formado por varias unidades de (5 × 20), que a su vez están constituidas por pequeñas unidades de (1 × 5) como la representada en la Fig. 23.

El modelo completo de la estructura c(26 × 68) se muestra en la **Fig. 24**. Dada su complejidad sólo se muestra en forma esquemática, mostrando con paralelogramos los dominios de las diferentes estructuras que la integran, pero que similarmente a la (1 × 5) consiste en una estructura hexagonal superpuesta en la estructura cuadrada del substrato.

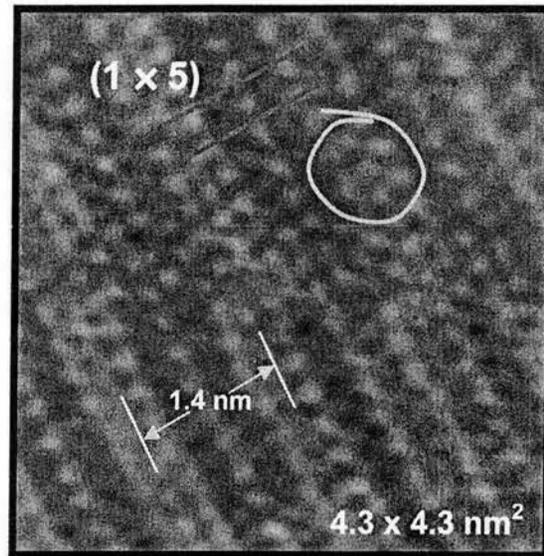


Fig. 22. Imagen de STM con resolución atómica de la superficie reconstruida Au(100).

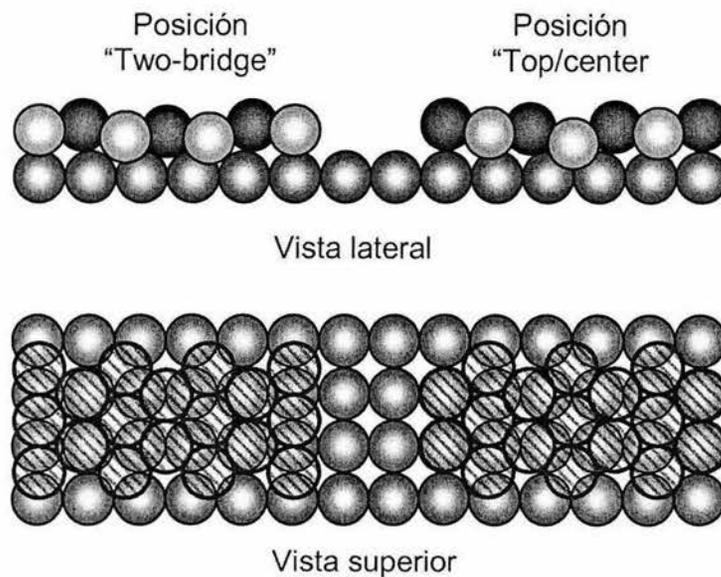


Fig. 23. Capa superior hexagonal ondulada de la superficie fcc (100). En este caso, se presenta el modelo hexagonal para el Ir(100) (1 x 5) con dos registros: "Two-bridge" (simetría dos) y "Top/center" (sobre el átomo/simetría cuatro). En la vista lateral, las esferas de color claro de la capa superior representan átomos más cercanos que los oscuros; y en la vista superior las rayadas representan la capa superior pseudo-hexagonal.

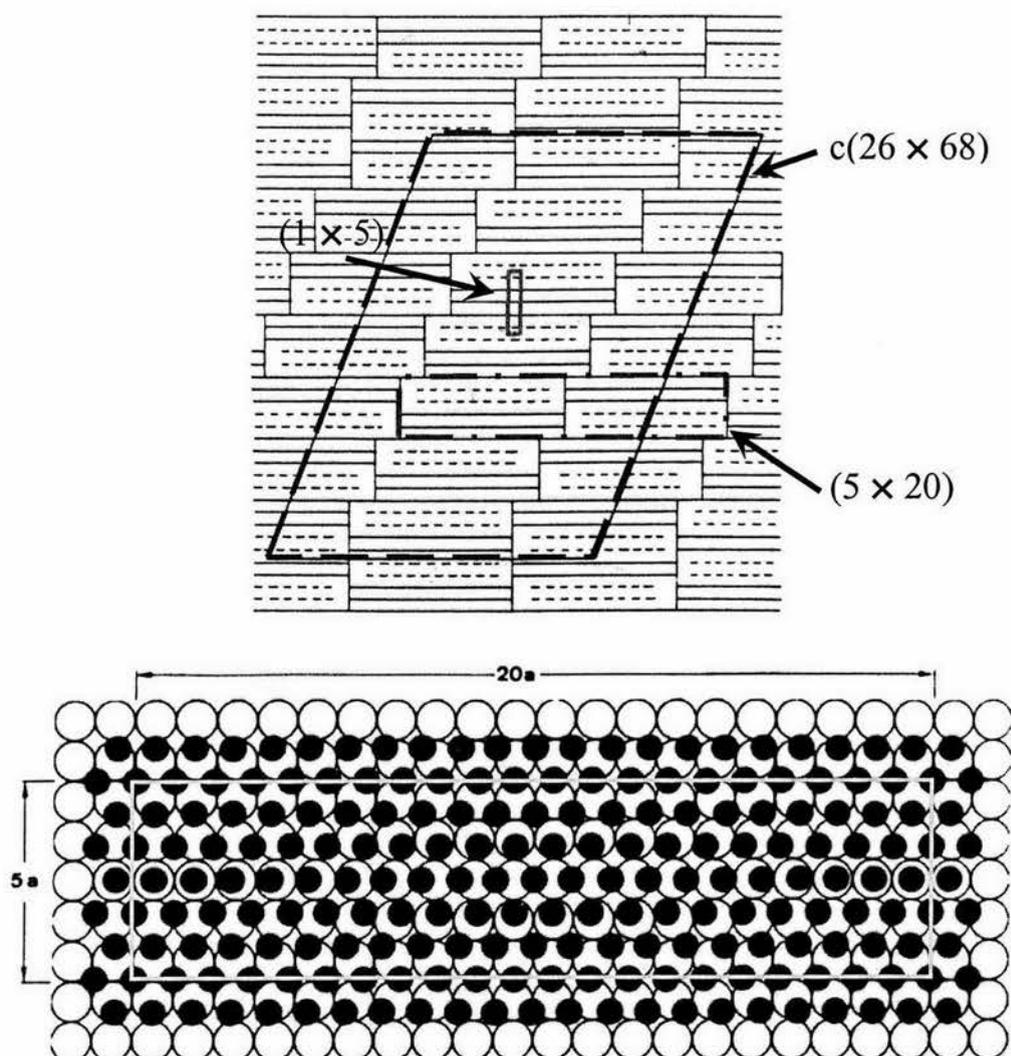


Fig. 24. a) Estructura esquemática de dominios para la celda unitaria $c(26 \times 68)$, constituida de varios dominios de (5×20) , formados a su vez por dominios de (1×5) (Van Hove *et al.* 1981). b) Modelo esquemático de la estructura (5×20) , (Bénard, 1983).

En la **Fig. 25** se ilustra el proceso de la transición “hex” $\rightarrow (1 \times 1)$, con una serie continua de imágenes de STM en otra zona de la muestra tomadas aproximadamente 12 minutos después de ser adquirida la imagen de la Fig. 20c. Se puede apreciar la formación de áreas de no reconstrucción (zonas más oscuras) fácilmente distinguibles de las islas monoatómicas de Au (puntos o áreas más brillantes) creadas por estas zonas. La formación

de estas islas provienen de los átomos de Au que son desprendidos de la superficie reconstruida durante la transición “hex” \rightarrow (1 \times 1) y condensados sucesivamente en islas monoatómicas. Estas se forman en las áreas no reconstruidas y nunca se han observado en regiones aún reconstruidas. El levantamiento de la reconstrucción no se observa que procede en dirección perpendicular a las filas de la reconstrucción, sino a lo largo de ellas, lo que corrobora los resultados reportados por Magnussen y colaboradores en estudios realizados en ambiente electroquímico (Magnussen *et al.*, 1993). Este comportamiento altamente anisotrópico del crecimiento de las áreas no reconstruidas se puede apreciar también en las imágenes de la Fig. 21.

El tamaño promedio de las islas pequeñas a lo largo de la secuencia es de 2.5 nm de diámetro, mientras que el de las grandes es de unos 13 nm. En la parte superior de la Fig. 25a se puede apreciar cómo una isla de forma alargada (proveniente de la coalescencia de dos islas más pequeñas) adopta en b) rápidamente su forma semi-circular. En la esquina superior izquierda de la imagen g) se puede apreciar que una pequeña isla de unos 3 nm de diámetro que se encuentra a la izquierda de una isla grande, se une a ésta en la imagen de la Fig. 25h, tomada 44s después. Así mismo, las dos islas señaladas en la esquina inferior izquierda de la imagen g) se unen formando una sola en h). Estas islas se unieron mediante la *coalescencia*.

La disminución del número de islas a lo largo de la secuencia de imágenes de la Fig. 25, refleja el crecimiento de islas conocido como *proceso de crecimiento* (“*coarsening*”) de Ostwald, en el cual las islas pequeñas (menores a un cierto radio) desaparecen, y las grandes crecen a expensas de las primeras (Magnussen *et al.*, 1993).

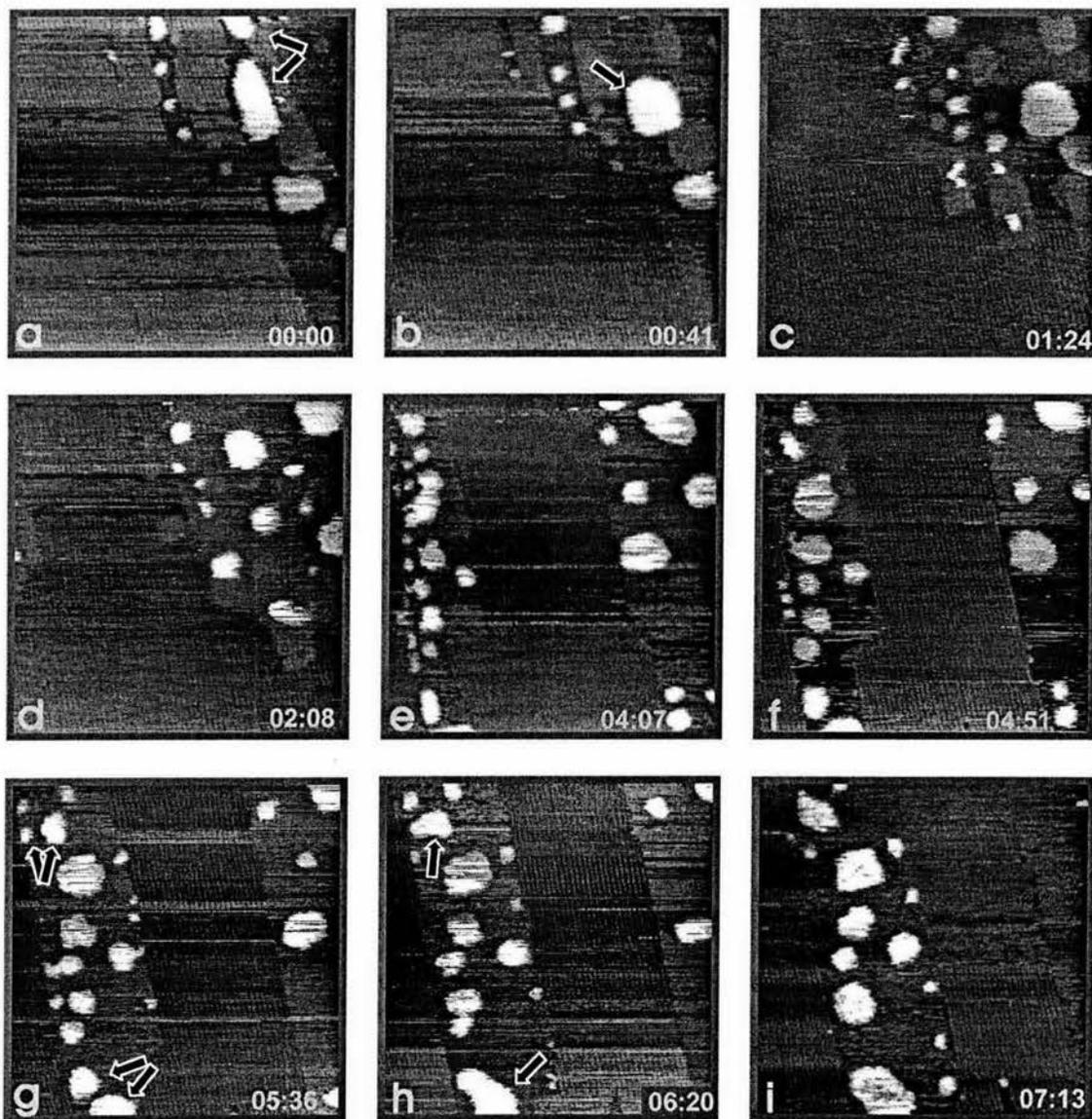


Fig. 25. Imágenes de STM de una serie grabadas durante la transición "hex" \rightarrow (1×1) de Au(100). Esta secuencia de imágenes es una continuación de la Fig. 20 tomadas 11 min y 56 s después. El área de barrido en todas las imágenes es de $85 \times 85 \text{ nm}^2$ y en la esquina inferior derecha se indica el tiempo transcurrido en la secuencia en minutos y segundos.

Nuestras observaciones de la superficie Au(100) durante el proceso del levantamiento de la reconstrucción involucran varios fenómenos generales bien conocidos para cualquier superficie en un estado de no-equilibrio: 1) la formación de núcleos (islas) en la superficie provenientes del exceso de átomos durante la transición (fenómeno

particular de las superficies reconstruidas) o bien de la fase vapor, 2) el crecimiento de las islas grandes a expensas del decaimiento de los núcleos pequeños más inestable y 3) el crecimiento de islas por el mecanismo conocido como coalescencia.

El proceso de crecimiento tipo Ostwald (1908) puede entenderse en términos energéticos: la energía libre asociada a una superficie tenderá a reducirse para alcanzar el equilibrio, ésta incluye la energía libre asociada a los bordes de una isla. La pregunta que contestó Ostwald en 1908 fué: cómo desaparecerán las islas una vez formadas en la superficie?, las islas grandes crecerán a expensas de las pequeñas. Esta evolución efectivamente reduce la longitud total de los bordes, y por lo tanto, la energía libre del sistema.

Para demostrar esto, consideremos un sistema con dos islas circulares de radios R y R' . En su evolución se deberá conservar la masa (número de átomos) total, o simplemente la suma $R^2 + R'^2 = \text{constante}$. Así, pequeñas variaciones de sus respectivos radios dR y dR' deberá satisfacer la relación $RdR + R'dR' = 0$. La variación correspondiente a la longitud total de los bordes es $2\pi (dR + dR') = 2\pi (1 - R/R')dR$. Esta variación en la longitud de los bordes de la islas deberá ser negativa (dado que la energía debe disminuir), y por lo tanto dR debe ser positivo si $R > R'$, y viceversa. Con este sencillo modelo entendemos el crecimiento de las islas grandes y el decaimiento de las pequeñas (Pimpinelli y Villain, 1998). Otra consecuencia de la tendencia del sistema a disminuir su energía libre asociada a los bordes de las islas, es que las islas adoptan una forma semi-circular después de coalescer, geometría que representa menor longitud de borde, y por lo tanto menor energía libre, dada una cantidad fija de átomos.

4.2 Fenómeno de Coalescencia de islas.

A continuación se presenta con más detalle el fenómeno de coalescencia observado en nuestra superficie. Se entiende por *coalescencia* al fenómeno de flujo de masa mediante el cual dos islas monoatómicas de tamaños no necesariamente similares se unen entre sí para formar una sola. En experimentos continuos *in-situ* el fenómeno de coalescencia aparenta un comportamiento similar al de los líquidos (en semejanza con dos gotas de agua o de mercurio que al unirse forman una sola al romperse la tensión superficial), de ahí que se le conozca también al fenómeno con el término de coalescencia de “apariencia líquida” (Chopra, 1985). Sin embargo, las islas de oro indudablemente no son líquidos, y están compuestas por átomos en constante movimiento que se difunden por la superficie formando islas en crecimiento.

Se cree que la coalescencia ocurre solamente cuando dos islas se tocan físicamente entre sí, análogamente al sinterizado de dos esferas [(Kuczynski, 1949), y (Nichols, 1966)]. Cuando dos esferas de radio r se tocan entre sí en un punto, en la curvatura del cuello formado en el punto de contacto de radio R , se observa una fuerza “conductora” $2\sigma/R$ (σ es la energía superficial) que transfiere el material de las esferas hacia dicho cuello. El transporte de material puede darse por difusión superficial o volumétrica. El crecimiento x ($< 0.3r$) del radio del cuello en el tiempo t está dado por la siguiente relación:

$$\frac{x^n}{r^m} = A(T)t \quad (13)$$

donde $n = 5$ y $m = 2$ para difusión volumétrica, y $n = 7$ y $m = 3$ para difusión superficial, T es la temperatura, y $A(T)$ es una función que contiene parámetros de transporte. Para $T = 400$ K, y asumiendo valores del bulto de $A(T)$ para esferas de Au, el tiempo calculado

requerido para obtener un radio de cuello $x = 0.1r$ por difusión superficial es $\sim 10^{-7}$ y 10^{-3} s para $r = 100$ y $1,000$ Å respectivamente [(Kuczynski, 1949), y (Nichols, 1966)].

La rápida formación del cuello seguido de un crecimiento lento después de alcanzar un tamaño crítico viene de la Ec. (13) ya que la velocidad de crecimiento dx/dt es proporcional a $1/t^{0.85}$ para la difusión superficial [(Kuczynski, 1949), y (Nichols, 1966)]. Una vez formado un cuello, éste continúa creciendo por varios segundos debido al esfuerzo por minimizar su curvatura. Esta observación se explica asumiendo que los átomos migran para adsorberse preferentemente en las regiones de una curvatura altamente negativa, como lo son los cuellos. Por lo que estos autores sugieren que la formación del crecimiento inicial de un cuello ocurre predominantemente por el transporte de material previamente adsorbido, pero las etapas posteriores de crecimiento ocurren predominantemente como resultado de la adsorción preferencial de material “recién llegado” a posiciones de alta curvatura [(Kuczynski, 1949), y (Nichols, 1966)].

4.2.1 Análisis de la coalescencia de islas por STM.

Como ya habíamos mencionado, las islas pequeñas desaparecen y las grandes crecen a expensas de las primeras. De tal manera que, las islas grandes se forman generalmente por la coalescencia de las pequeñas. Bajo estas condiciones el crecimiento de islas se puede dar solamente por el transporte de material entre islas o por la coalescencia de islas lentamente migrantes. El transporte de material vía disolución de adátomos de Au de los bordes de la isla y la redeposición en el borde de otras islas trae como consecuencia la disolución de algunas de las islas pequeñas, como pudimos observar en las imágenes de STM de la Fig. 25.

En la Fig. 26 se muestra una serie de imágenes de STM de una secuencia de 9 min. y 13 s de duración que ilustra muy bien el fenómeno de la coalescencia de islas monoatómicas. Es importante mencionar que en esta secuencia de imágenes no hubo adsorción de yodo, pues la fuente de yodo no se había encendido aún, pero seguramente adsorción de especies atmosféricas. Primeramente, en la imagen de la Fig. 26a se muestra una gran cantidad de islas, producto del levantamiento de la reconstrucción superficial, con un tamaño promedio de éstas de unos 4.5 nm de diámetro. El área de barrido en esta imagen es de $100 \times 100 \text{ nm}^2$. En el resto de las imágenes son con “acercamiento” de la zona central de a), reduciendo el área de barrido a $49 \times 49 \text{ nm}^2$, esto con el fin de apreciar con mejor detalle la coalescencia de las islas.

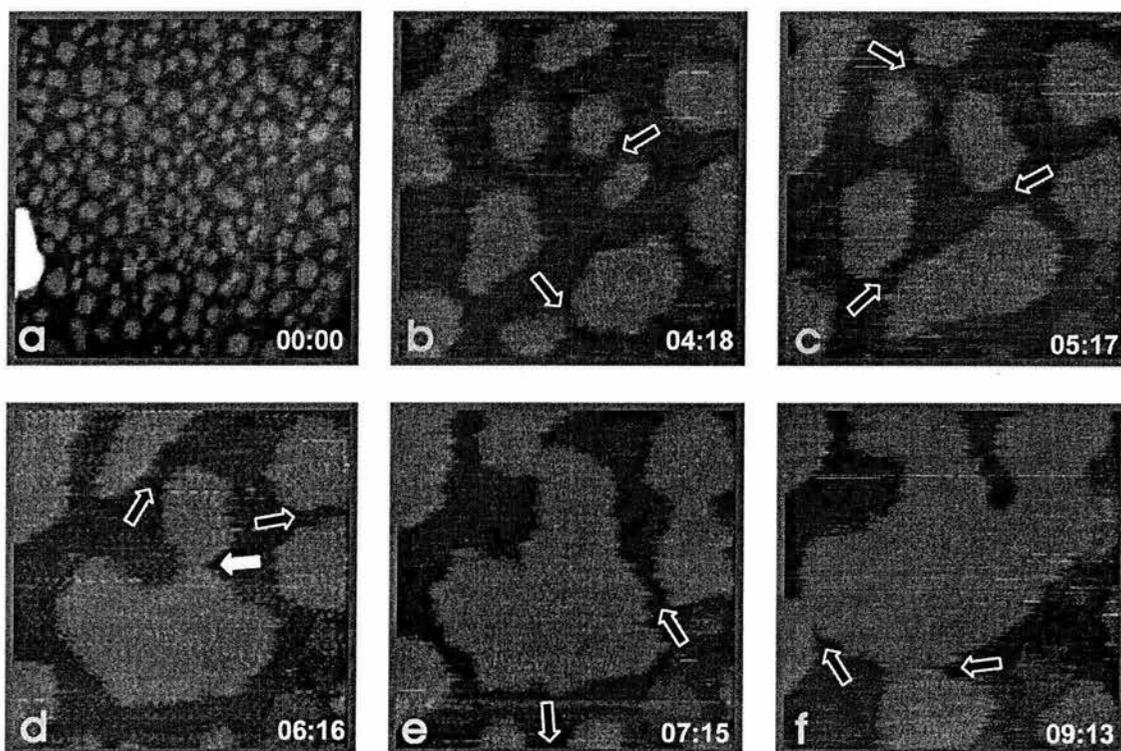


Fig. 26. Secuencia de imágenes de STM mostrando la coalescencia de islas monoatómicas de Au. El área de barrido en a) es de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ y en el resto de las imágenes es de $49 \times 49 \text{ nm}^2$. Las flechas indican el lugar donde se formará el cuello entre dos islas que coalescen; y en la esquina inferior derecha se indica el tiempo transcurrido en la secuencia en minutos y segundos.

A partir de b) se puede apreciar claramente cómo empiezan a coalescer algunas de las islas. En esta imagen hay dos pares de islas que coalescerán para formar dos islas más grandes 59s después en c), indicándose con una flecha el punto donde se formará el cuello. En las imágenes subsecuentes se aprecian otros eventos de coalescencia como el que se describió, indicándose la zona donde se formará el cuello característico de este proceso, atrayendo más átomos que reducirán su curvatura negativa como se mencionó anteriormente. Estas imágenes que muestran la presencia de cuellos en la coalescencia de islas nos dan una idea de la similitud de este fenómeno con el de la unión de gotas en los líquidos. Por último, en la imagen f) se puede observar como esta gran isla en el centro de la imagen, así como la isla de la esquina inferior izquierda, las dos pequeñas en la parte de abajo y la de la derecha de la imagen e) terminan uniéndose en una sola isla grande de unos 2/3 del tamaño de la imagen, presentando también algunos cuellos que se indican con flechas, como resultado de la reciente incorporación de las islas más pequeñas.

En la **Fig. 27** se muestra una serie de imágenes de STM tomadas 5 min. y 24 s después de la última imagen de la Fig. 26. El área de barrido se aumentó a $105 \times 105 \text{ nm}^2$, dejando en el centro a la isla grande resultante de la secuencia anterior. En la imagen a) de esta secuencia se puede notar como esta gran isla está rodeada todavía de islas más pequeñas, que irán poco a poco coalesciendo entre ellas para formar islas más grandes, y otras simplemente disminuirán su tamaño hasta desaparecer. A lo largo de esta secuencia de 9 min y 3 s de duración no se nota mucho cambio en la gran isla del centro. Sin embargo, si observamos bien, la densidad de islas pequeñas disminuye considerablemente a partir de la imagen de la Fig. 27c en un 50 %, pasando de un tamaño promedio de 4 nm a 7 nm de diámetro. Muchas de estas pequeñas islas han desaparecido, ya sea coalesciendo

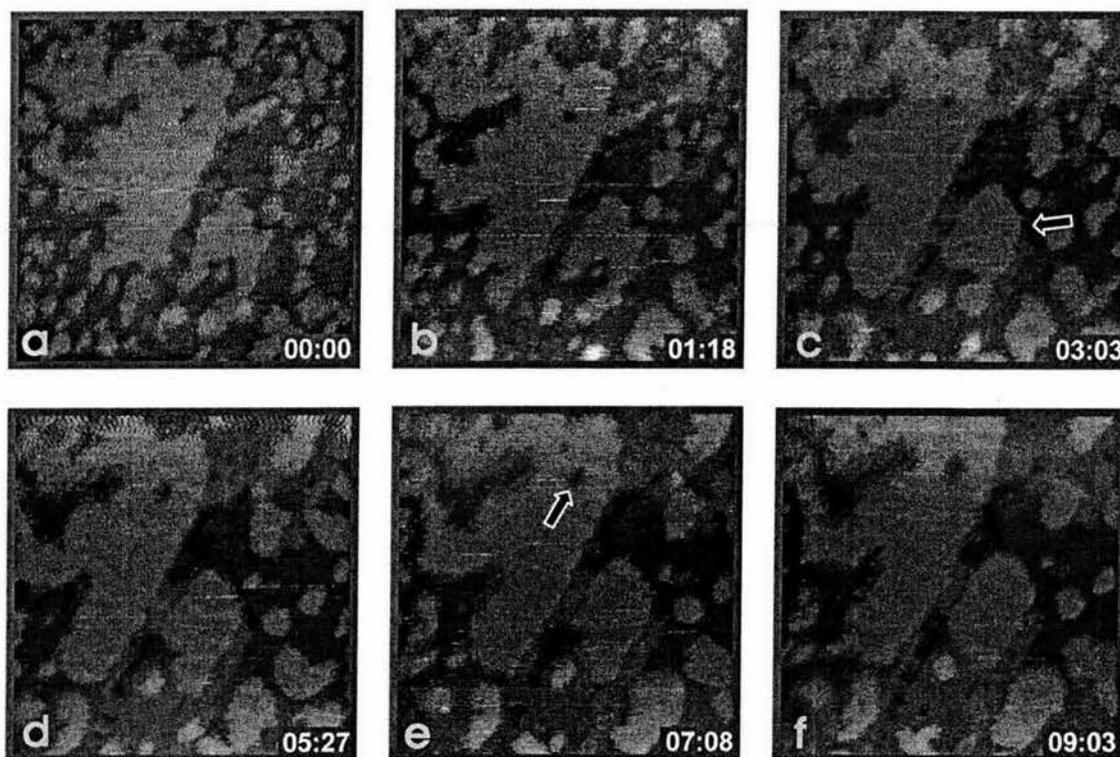


Fig. 27. Secuencia de imágenes de STM como continuación de la Fig. 26 tomadas 5 min y 24 s después. El tamaño de las imágenes es de $105 \times 105 \text{ nm}^2$ y en la esquina inferior derecha se indica el tiempo transcurrido en la secuencia en minutos y segundos.

entre ellas o por el transporte de átomos de sus bordes hacia el borde de la gran isla. Prueba de esto, es el hueco [indicado con flecha en Fig. 27e)] que permanece dentro de esta isla, formado desde la secuencia anterior y que permanece a lo largo de esta nueva secuencia sin poder ser llenado por los nuevos átomos adsorbidos por el borde de la isla. A la derecha de esta gran isla, se puede apreciar la formación y el crecimiento de otra isla [(señalada en c) con la flecha] de tamaño considerable, comparada con la primera.

A partir de las secuencias de imágenes (Fig. 26 y Fig. 27) se pueden hacer las siguientes observaciones sobre el mecanismo de coalescencia:

- i).* Para la coalescencia entre dos islas, existe una separación crítica entre ellas para que se llegue a formar el cuello. Cuando la separación entre los bordes de islas es

menor que esta separación crítica, la formación del cuello procede rápidamente seguido del transporte de masa hacia él. De las imágenes presentadas se estimó una separación crítica de 2.5nm para que se lleve a cabo la coalescencia.

- ii). Para minimizar la energía libre superficial, los bordes de las islas tienden a suavizarse, es decir, a aumentar el radio de curvatura de la periferia de las islas y adoptar una forma semi-circular.
- iii). El cuello entre islas se forma en lugares donde la separación es mínima, ya que hay una mayor concentración de átomos. Cuando otra isla se acerca, las zonas de alta concentración de adátomos alrededor de las islas se traslapan, propiciando el inicio de la formación de un cuello (**Fig. 28**).

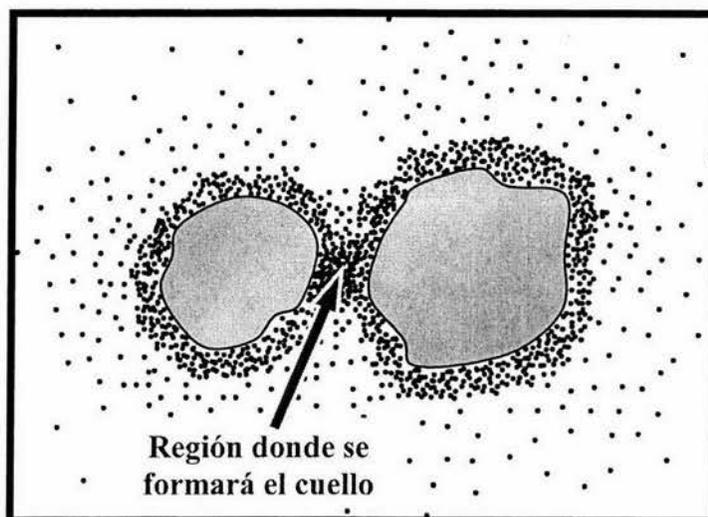


Fig. 28. Representación gráfica de la concentración de átomos desprendidos alrededor de dos islas y su traslape para la formación de un cuello.

De las imágenes secuenciales, es raro poder observar el delgado cuello que se forma entre dos islas al coalescer. En la Fig. 26d) se puede observar la etapa posterior a la formación de uno. Esto parece indicar que este proceso es relativamente rápido, cuando

menos más rápido que el tiempo que toma el STM en adquirir la imagen de esa región donde se lleva a cabo el fenómeno, de acuerdo con el mecanismo propuesto por Kuczynski y Nichols para la velocidad de crecimiento del cuello. Aunque la teoría propuesta por estos autores es para esferas (3-D) que se tocan, los resultados cualitativos deben de ser válidos para una isla bidimensional (Chopra, 1985).

4.2.2 Determinación del radio crítico de una isla.

Como ya hemos mencionado, al levantarse la reconstrucción de la superficie, empieza la formación de islas monoatómicas, las cuales desaparecerán, crecerán ó coalescerán entre ellas según su tamaño. En la **Fig. 29** se muestra una serie de imágenes de STM seleccionadas de una secuencia en las que se puede observar que las islas pequeñas tienden a desaparecer debido al desprendimiento de sus átomos del borde, que se difunden a través de la superficie para ser capturados por otras islas; y cómo las medianas y grandes coalescen o tienden a crecer. En la Fig. 29a) se indica con una flecha una pequeña isla de unos 13 nm de diámetro, la cual desaparecerá a los 20 min. y 28 s. En esta secuencia también se puede apreciar la coalescencia de dos islas para formar una sola, indicándose con la flecha blanca en la imagen b) el punto de formación del cuello.

A partir de estas imágenes junto con otras series adicionales, pudimos estimar el tamaño crítico de una isla para este sistema bajo estudio, encontrándose que las islas con $r < 7$ nm tienden a desaparecer, y las islas con $r > 11$ nm crecen debido a la aceptación de átomos liberados durante la reducción de islas pequeñas para formar islas más grandes. La “movilidad” de las islas y por consiguiente su oportunidad de coalescer se reduce drásticamente para las islas más grandes. Las islas de tamaño intermedio, tienen 2 opciones: coalescer entre ellas, o crecer pero de manera mucho más lenta que las grandes.

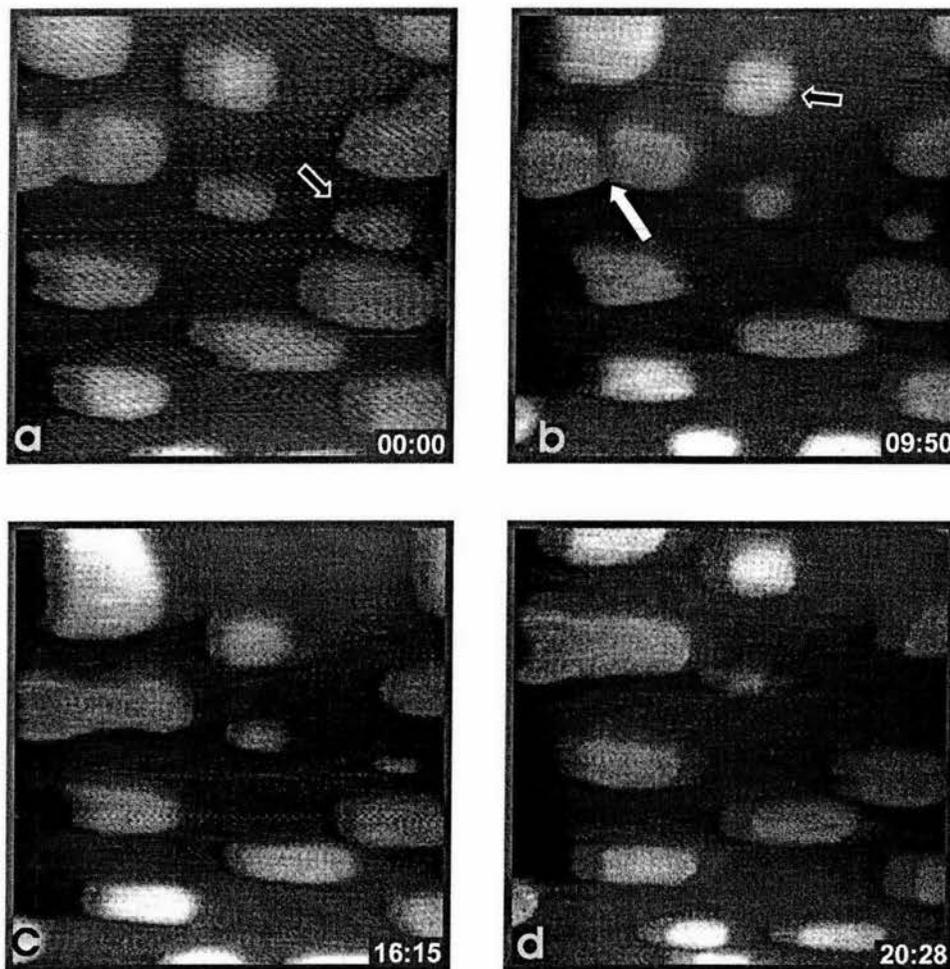


Fig. 29. Imágenes de STM que muestran la tendencia de las islas a crecer o desaparecer según su tamaño. Todas las imágenes son de $106 \times 106 \text{ nm}^2$ y en la esquina inferior derecha se indica el tiempo transcurrido en minutos y segundos.

En la **Fig. 30** se muestra la gráfica de la tendencia de una isla mediana ($7 \text{ nm} < r < 11 \text{ nm}$) a crecer a lo largo de la secuencia de imágenes anterior, señalada con una flecha en la **Fig. 29b**). La gráfica contiene el radio de esta isla a lo largo de las 14 imágenes que se tomaron en la secuencia completa. En ella se puede apreciar una fluctuación entre radios de 8 y 11 nm y por lo tanto, una lenta tendencia a crecer debido al intercambio atómico con otras islas.

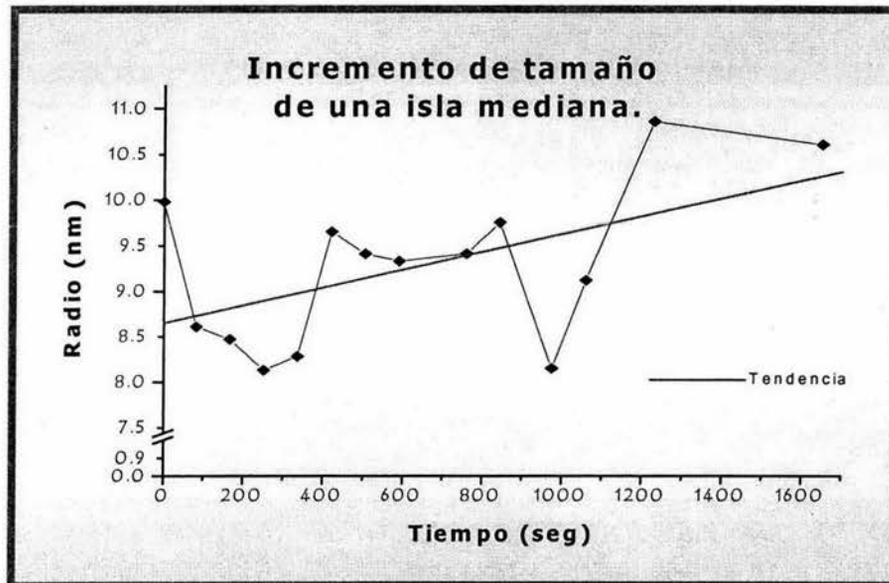


Fig. 30. Gráfica sobre el tamaño de una isla mediana a lo largo de la secuencia de completa de la Fig. 29 y su tendencia a crecer.

4.2.3 Ausencia de islas cerca del escalón.

Otro detalle curioso que pudimos observar en la formación de islas durante el levantamiento de la reconstrucción fue una zona alrededor de un escalón libre de islas. En la Fig. 31 podemos ver unas imágenes de STM ejemplificando este fenómeno. En la imagen de la Fig. 31a) se señala con flechas el espacio libre entre las islas y el borde del escalón. No es de sorprendernos que el ancho de este espacio y el tamaño promedio de las islas sean muy semejantes, pues los átomos que podrían formar islas en este espacio son preferentemente atraídos por el escalón de la terraza. En el caso de la imagen a) el tamaño promedio de las islas es de unos 13 nm de diámetro, mientras que el ancho del espacio entre ellas y el escalón es de alrededor de 12 nm.

¿A qué se debe la zona o región “desnuda” de islas alrededor de los escalones?

Existen dos razones fundamentalmente para esto:

- i). Los átomos están constantemente desprendiéndose y adhiriéndose a las islas monoatómicas, y difundiéndose en la terraza en el proceso entre ellas, es decir, un

átomo puede desprenderse de una isla y difundirse una cierta distancia l , antes de ser atrapado por otra isla o un escalón (Fig. 32).

- ii). Si colocáramos una isla en la zona desnuda, algunos átomos que se desprendan de ella serán atrapados por el escalón, y por lo tanto, no podrán contribuir al proceso de desprendimiento y adherencia (*detachment/attachment*) que se da entre islas. El resultado final será la desaparición de islas en esta zona.

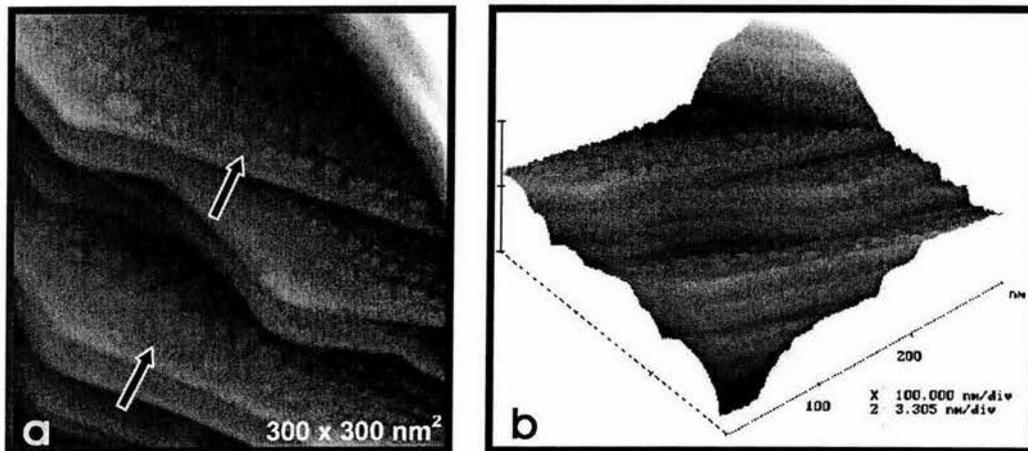


Fig. 31. Imágenes de STM que muestran la formación de espacio libre entre las islas y el escalón de la terraza. En b) se muestra una vista 3-D de la imagen a).

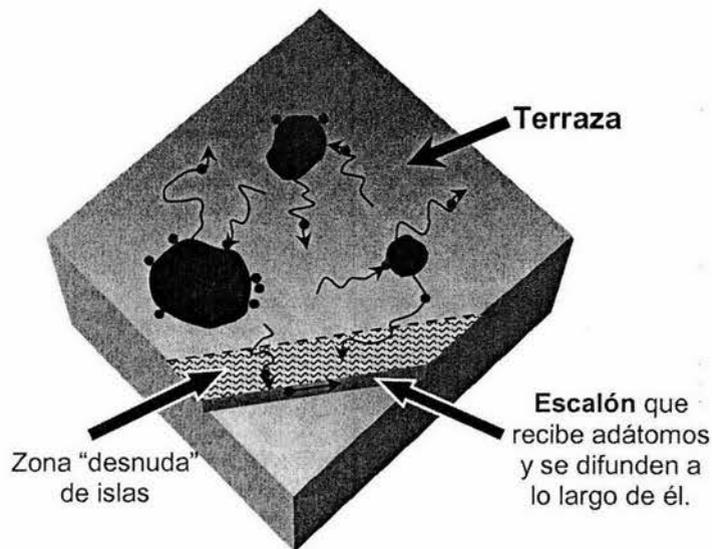


Fig. 32. Dibujo esquemático del desprendimiento y arribo de átomos en los bordes de una isla, así como la difusión de adátomos a lo largo de la terraza.

4.3 Fenómeno del decaimiento de islas monoatómicas.

La cinética del flujo de masa en soluciones y en superficies es un tema de mucho interés que ha sido investigado por muchos expertos en la materia. Wagner desarrolló originalmente un procedimiento para describir la evolución del radio crítico de un grano de soluto tridimensional en una solución a través del tiempo (Wagner, 1961). Este procedimiento consideraba la difusión de los átomos en la solución y la velocidad a la que los átomos se adherían y se desprendían de la superficie del grano. Posteriormente, otros investigadores aplicaron este procedimiento a cálculos de radios críticos para cúmulos tridimensionales y bidimensionales. En nuestro caso, hemos usado la adaptación hecha por Peale y Cooper (1992) del procedimiento original de Wagner para modelar el decaimiento de islas monoatómicas a través del tiempo.

Wagner demostró que la concentración en el borde del cúmulo es controlada por las velocidades relativas a las que los adátomos se desprenden del borde del cúmulo, y a la que se dispersan sobre la superficie por difusión (Wagner, 1961). Si los adátomos se desprenden del borde del cúmulo más rápido de lo que la superficie puede dispersarlos, entonces el cúmulo mantendrá una concentración alta cerca de su borde. Por otra parte, si los adátomos se desprenden del borde del cúmulo no tan frecuentemente, entonces la superficie dispersará estos átomos entre la concentración de fondo producida por los bordes de los escalones.

Según Wagner (teoría sobre crecimiento y decaimiento de islas), la curvatura del borde de una isla intensifica la concentración de adátomos en la vecindad de la isla hasta un valor mayor que aquella cerca de la vecindad de un escalón recto. Este aumento está dado por la relación Gibbs – Thomson:

$$n_{(r)} = n_0 \exp(\gamma\Omega/rk_bT) \quad (14)$$

donde:

$n_{(r)}$: concentración de equilibrio en el borde de un cúmulo bidimensional de radio “ r ”.

n_0 : concentración de equilibrio de adátomos cerca de un escalón o borde recto.

γ : energía libre en el borde de un escalón.

Ω : área de la superficie ocupada por un átomo.

k_b : constante de Boltzmann.

T : temperatura.

Los adátomos alrededor de una isla pueden difundirse sobre una terraza y ser atrapados por otro escalón o borde con mayor radio de curvatura donde la concentración de adátomos es menor. El balance entre la razón de desprendimiento y la difusión superficial es importante porque determina el exponente “ n ” de la ley que describe el decaimiento de una isla de radio “ r ” en función del tiempo:

$$r \propto (t_0 - t)^n, \quad \text{para } t < t_0, \quad (15)$$

donde r es el radio del cúmulo, t es el tiempo de observación y t_0 es el tiempo en el que la isla desaparece. Si la velocidad de desprendimiento de adátomos del borde de la isla es más rápida comparada con la velocidad de difusión, entonces la difusión de adátomos en el gradiente de concentración de la superficie controlará la velocidad del flujo de masa, y el exponente n es 1/3; este es el caso de “limitación por difusión”. En cambio, si la velocidad de desprendimiento de adátomos del borde de la isla es lenta comparada con la velocidad de difusión, entonces el desprendimiento de adátomos es la limitante en la velocidad del flujo de masa y el exponente n es 1/2, lo que implica que el área de la isla decae en forma

lineal en el tiempo. La transición entre los dos regímenes está determinada no sólo por las tasas de desprendimiento y difusión, sino que también, entre otras cosas, por el tamaño del cúmulo o isla (Peale y Cooper, 1992). Así, las islas mayores a un cierto tamaño deberán “exhibir” el régimen de “limitación por difusión” con el exponente $n = 1/3$. Por lo tanto, los cúmulos deberán ser menores a este tamaño para que muestren el comportamiento de $n = 1/2$.

Nuestra tarea consistió en observar y analizar el decaimiento de nuestras islas formadas en la superficie Au(100) e identificar el modelo que mejor representa el comportamiento observado.

4.3.1 Análisis del decaimiento de islas por STM.

La difusión superficial juega un papel muy importante en la transformación de la superficie, ya sea durante la reconstrucción, el crecimiento epitaxial, etc. Este fenómeno cambiante puede ser estudiado mediante la observación directa de la dinámica de la superficie en el espacio real con estudios de STM en función del tiempo y de la temperatura, dado que en muchos casos los cambios estructurales ocurren en una escala de tiempo accesible con STM.

Los estudios por STM de superficies de metales nobles a temperatura ambiente han revelado interesantes resultados de la difusión superficial. Se ha encontrado que la estructura escalonada de superficies de Au, Ag y Cu cambia rápidamente con el tiempo: las depresiones en la superficie tienden a llenarse y los montículos a suavizarse, dando como resultado una disminución en la rugosidad de la superficie en función del tiempo (Jaklevic y Elie, 1988; Lin y Cheng, 1989; Trevor y Chidsey, 1991).

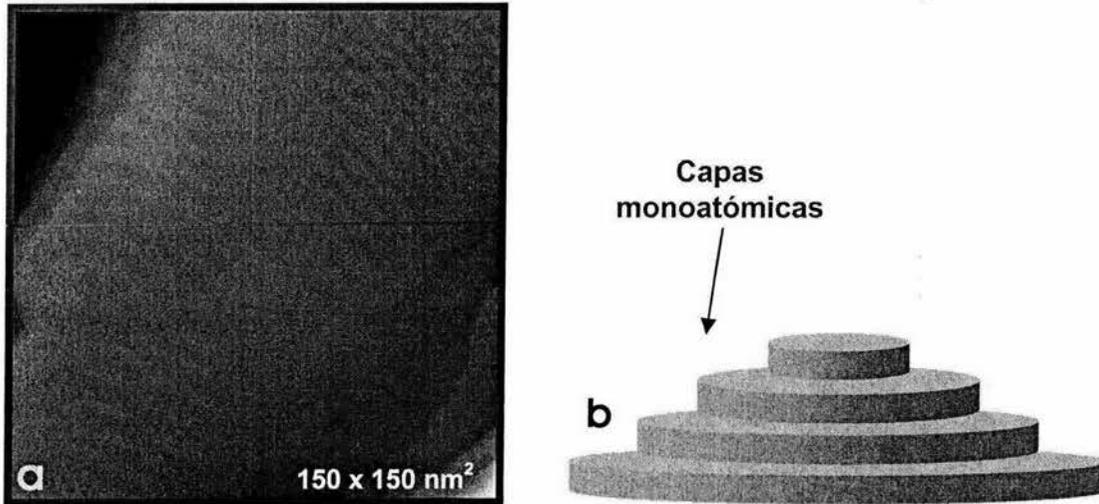


Fig. 33. a) Imagen de STM mostrando la presencia de grandes terrazas en la superficie Au(100). b) Representación gráfica de una estructura escalonada formada por varias capas.

En las primeras imágenes de STM obtenidas en nuestro trabajo pudimos observar la presencia de grandes terrazas como la que se muestra en la **Fig. 33a)**, y de islas monoatómicas como consecuencia del “levantamiento” de la reconstrucción, descritas con mayor detalle al principio de este capítulo.

Ocasionalmente se observaron estructuras tridimensionales “facetadas” formadas por varias capas monoatómicas con forma semicircular, como se ilustra esquemáticamente en la **Fig. 33b)**. Tales estructuras resultan idóneas para estudiar el fenómeno de difusión superficial, ya que el tamaño del radio de las capas presenta un decaimiento temporal. Las facetas se forman como respuesta del sistema a reducir su energía libre superficial debido a un cambio de temperatura, provocando un desbalance en el potencial químico que empuja el sistema a “pelarse” en capas aumentando gradualmente el tamaño de las facetas hasta alcanzar un estado de equilibrio. Este desbalance se puede lograr cuando el sistema se lleva de una temperatura T_i a una T_f , tal que $T_i > T_f$. Las estructuras tridimensionales facetadas se formaron en la superficie de nuestro cristal durante el enfriamiento después del tratamiento

térmico que se le dió antes de colocarse en el STM. El enfriamiento a temperatura ambiente provoca el decaimiento de las capas, y por lo tanto el crecimiento de la facetas para disminuir la energía libre superficial (Williams, 2004).

La **Fig. 34** muestra una serie de imágenes de STM de la evolución de una isla o faceta a través del tiempo para un montículo de 9 capas monoatómicas ($\sim 20 \text{ \AA}$) de altura. En esta secuencia en particular se tomaron 25 imágenes con un área de barrido de $140 \times 140 \text{ nm}^2$ y una duración total de 9 min. y 12 s, ilustrándose aquí para fines prácticos sólo 12 de ellas. En total se analizaron las secuencias de decaimiento de 6 capas de islas monoatómicas que se mencionarán más adelante con más detalle.

En las imágenes de esta figura (Fig. 34) se puede ver claramente como se va encogiendo la capa superior para desaparecer por completo en la imagen l) en una escala de tiempo $< 10 \text{ min}$. Una vez desaparecida esta capa, el proceso continúa con la capa inferior. El proceso se repetirá hasta que la estructura alcance un estado de equilibrio. Una estimación rápida del tamaño inicial de la isla (capa superior) es de aproximadamente 105×10^3 átomos que se difundirán a través de las terrazas de las capas inferiores para ser atrapados por el borde de un escalón de las terrazas inferiores, lo que explica cómo el movimiento de los átomos causa el desplazamiento relativo del borde de un escalón. En las primeras imágenes se puede observar que el tamaño de la isla empieza a disminuir en forma aparentemente lenta, pero en las últimas etapas (j, k y l) se aprecia una rápida disminución del tamaño de la isla en intervalos de tiempo cortos, además una tendencia del centro de masa de la isla a disminuir su separación del borde de la capa inferior, de tal manera que el borde de la isla superior siempre permanece cercano al borde de la capa inferior.

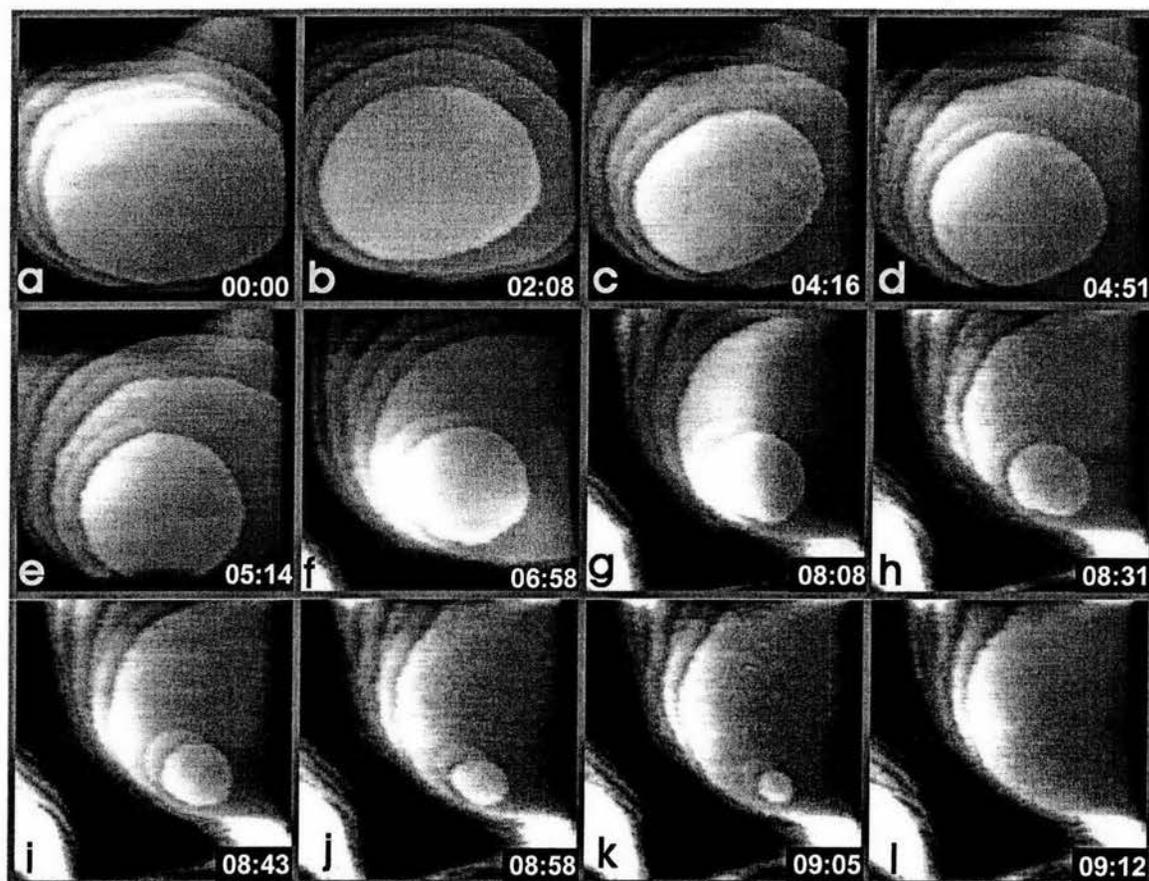


Fig. 34. Imágenes de STM seleccionadas de una secuencia de decaimiento de una isla monoatómica de Au. El tamaño de las imágenes es de $140 \times 140 \text{ nm}^2$ y en la esquina inferior derecha se indica el tiempo transcurrido durante la secuencia en minutos y segundos.

Además de la secuencia mostrada en la figura anterior, se analizaron 5 más para un total de 6 capas monoatómicas. En la **Fig. 35** graficamos el radio de la capa superior en función del tiempo para 6 capas. Se aprecia que la siguiente capa no empieza a decaer hasta que la anterior decae por completo, sin embargo experimenta un ligero aumento de tamaño debido a la captación de los átomos desprendidos de la capa anterior. En esta gráfica se aprecia también que el tiempo transcurrido en que decaen las primeras 4 capas es mucho menor que el tiempo transcurrido en las últimas capas (5^{ta} y 6^{ta}). Un estudio similar sobre el decaimiento de facetas en la superficie de un cristalito de Pb a $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ fue realizado recientemente por Thürmer *et al.*, donde explican que este tipo de decaimiento se puede

describir como consecuencia del desbalance en el potencial químico de la superficie provocado por un cambio en temperatura, aplicando la teoría del modelo continuo de escalones (Williams, 2004; Thürmer *et al.*, 2001). Al comparar sus resultados que se muestran en la **Fig. 36** con los mostrados en la Fig. 35, se aprecia claramente la similitud en el comportamiento, concluyendo que el decaimiento de nuestra estructura tridimensional también es promovido por un cambio en el potencial químico. Gráficas como las anteriores son útiles para encontrar parámetros como la energía de formación de adátomos en la superficie E_B , el valor de la barrera de difusión E_D , y la energía de formación de “*kinks*” en escalones ϵ_k . Para esto se requiere conocer el comportamiento de los radios de las islas en función de la temperatura.

Al analizar la razón de transferencia de masa en la etapa final del decaimiento se obtiene que las islas o capas disminuyen su tamaño a una razón de 289 ± 15 átomos/s. Este valor es sorprendentemente alto cuando se compara con los valores de transporte de masa reportados para otros sistemas. Por ejemplo, para el llenado de vacancias de islas monoatómicas en UHV para una superficie Au(111) limpia, Jaklevic y Elie (Jaklevic y Elie, 1988) reportaron 0.125 átomos/s; un valor similar (0.1 átomos/s) reportaron Peale y Cooper (Peale y Cooper, 1992) para el decaimiento de una isla después de exponer la superficie Au(111) al aire. Trevor y Chidsey (Trevor y Chidsey, 1991) también reportaron valores relativamente altos para Au(111) en ambiente electroquímico. Por otro lado Shimoni *et al.* (Shimoni *et al.*, 1997) reportaron ~ 0.28 átomos/s en UHV, elevándose a 0.33 átomos/s bajo el efecto de electromigración.

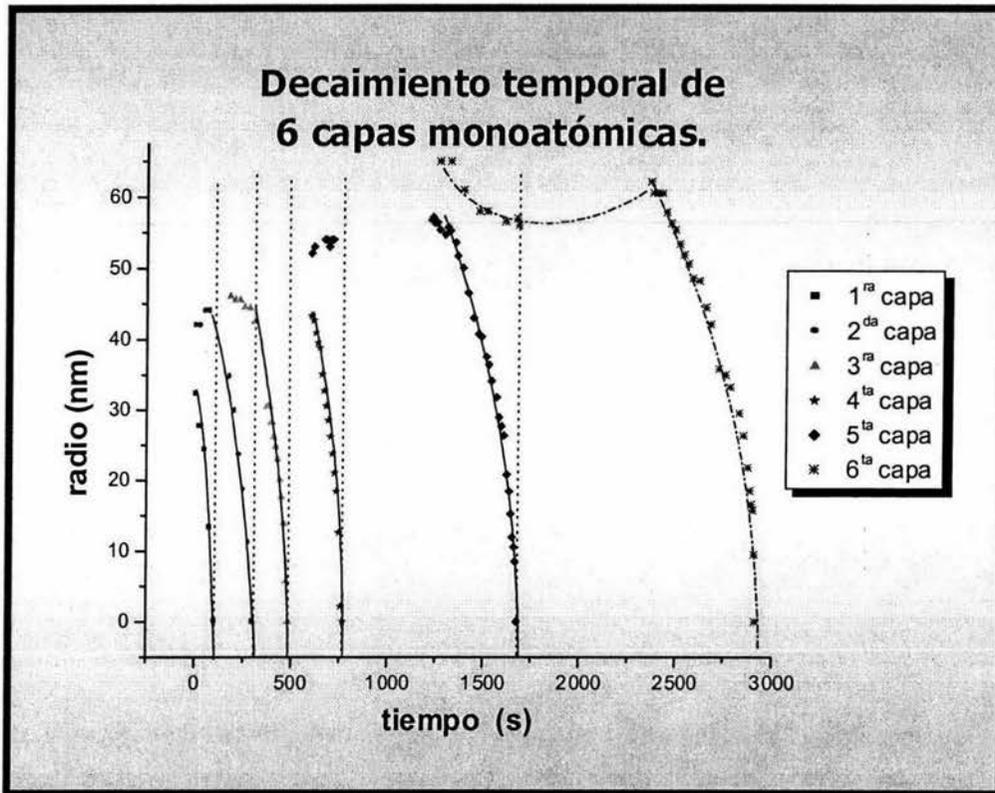


Fig. 35. Gráfica de la disminución del radio de la isla de 6 secuencias diferentes con el tiempo, a una razón de decaimiento de 289 ± 15 átomos/s.

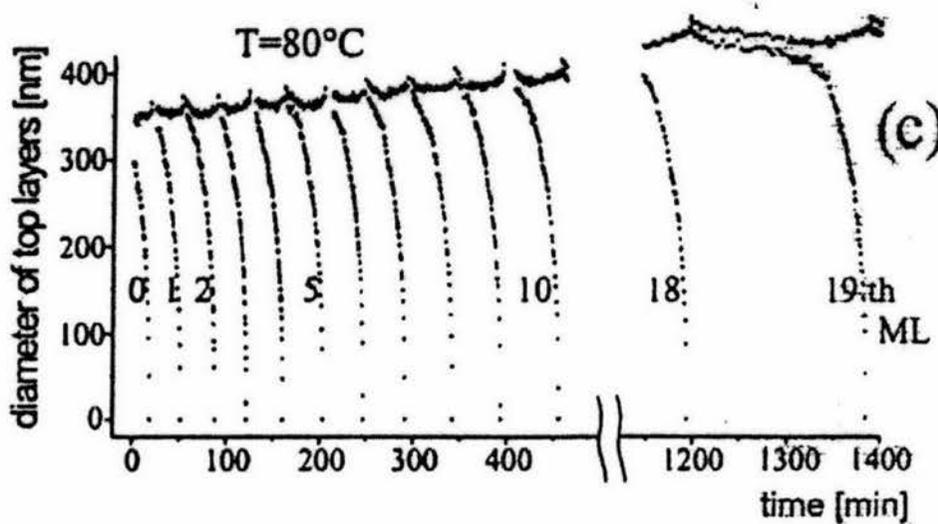


Fig. 36. Evolución temporal de los diámetros de las dos capas atómicas superiores tomadas a 353 K para las facetas de un cristalito de Pb después de sufrir un cambio en temperatura. Tiempo $t = 0$ es 8 h después del enfriamiento [tomada de Thürmer *et al.*, 2001].

Peale y Cooper estudiaron el decaimiento de islas aisladas en Au(111) en condiciones ambientales y de UHV. Ellos observaron que bajo condiciones ambientales las islas monoatómicas decaen linealmente con el tiempo de acuerdo a la ley de potencias $r \propto (t_0 - t)^n$ con $n = 1/2$ [Ec. (15)]. En cambio, en condiciones de UHV no observaron tal decaimiento, pues las islas pueden permanecer inalteradas por largos periodos de tiempo (>12 h) con velocidades de decaimiento muy lentas (Peale y Cooper, 1992). Los reportes en la literatura demuestran que la presencia de adsorbatos en la superficie incrementa el coeficiente de difusión superficial, teniendo como consecuencia un decaimiento mucho más rápido en comparación a una superficie limpia (Bradshaw *et al.*, 1964; Rhead, 1965, 1969, 1975; Perdereau, y Rhead, 1967; Delamare y Rhead, 1971).

Para cuantificar la dependencia temporal del radio (Fig. 35) ajustamos los datos a una función del tipo $y = ax^n$, donde: n es el exponente que determina el tipo de mecanismo de transferencia de masa en el sistema, x es el tiempo transcurrido, que corresponde a $(t_0 - t)$ y a es la constante de proporcionalidad, tal y como se muestra en la Fig. 37. Las gráficas *radio vs. (t₀ - t)* de esta figura, muestran el mejor ajuste con su correspondiente valor de n , así como su respectivo valor del parámetro R^2 (parámetro relacionado con la calidad del ajuste: cuanto más cercano sea a 1, menor es la dispersión de los datos).

Los ajustes de las gráficas de la Fig. 37 muestran un comportamiento de cambio de régimen conforme decaen las capas, donde las primeras capas de menor tamaño decaen con una dependencia de $n \sim 2/3$, pues se obtuvieron valores de $n = 0.62$ y 0.68 para la 1^{er} y 2^{da} capa, respectivamente. En cambio, las capas siguientes (3^{ra}, 4^{ta} y 5^{ta}) se ajustan al régimen de “limitación por desprendimiento” con $n = 1/2$, en el cual el área decae linealmente con el tiempo, ya que presentan exponentes cercanos a este valor: $n = 0.57$, $n = 0.6$ y $n = 0.45$,

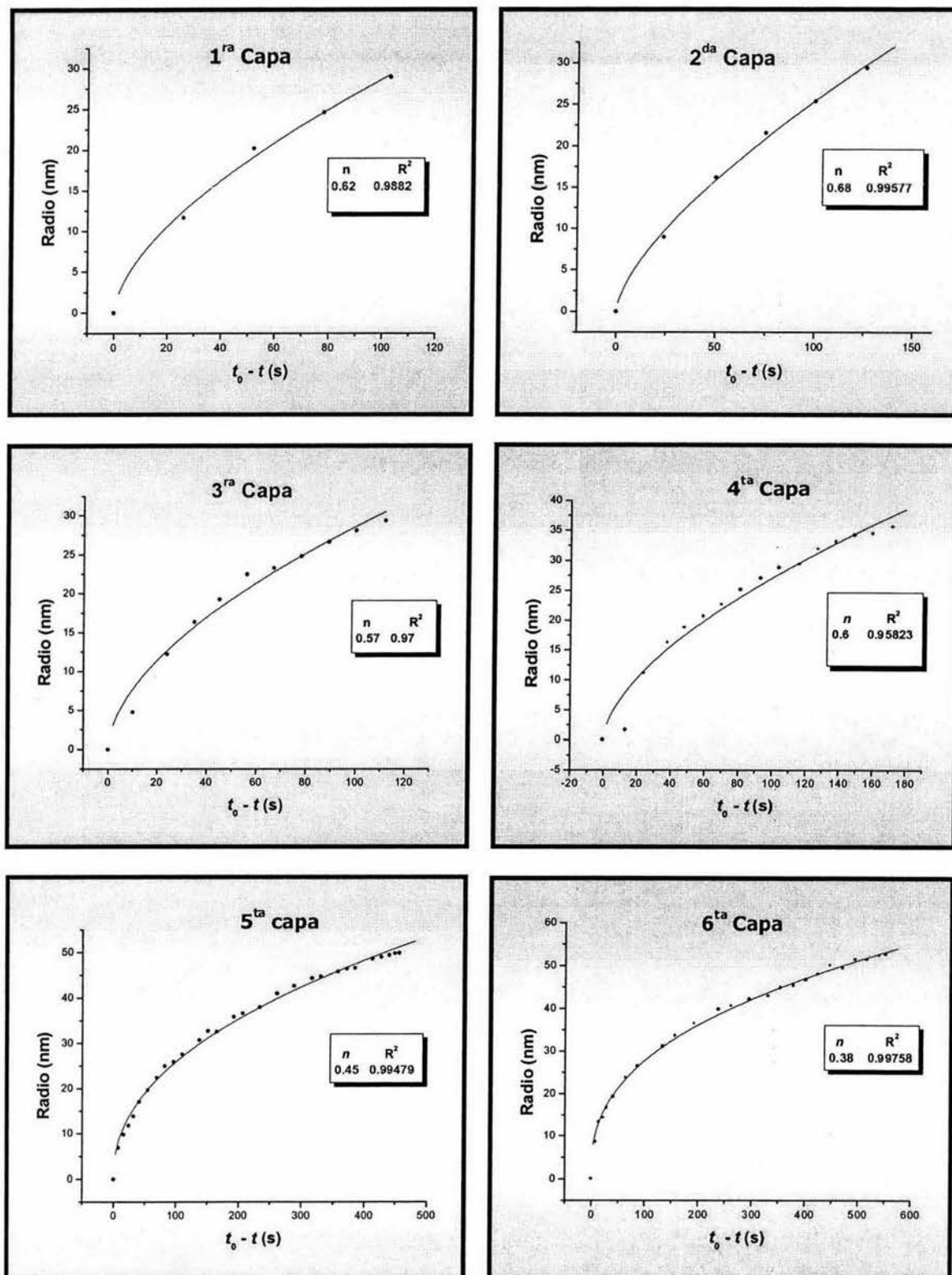


Fig. 37. Gráficas radio vs. $(t_0 - t)$ para las 6 capas monoatómicas y su ajuste al modelo $y = ax^n$, siendo n el exponente que determina el tipo de mecanismo de transferencia de masa en el sistema.

respectivamente. Finalmente, los resultados sugieren que para la 6^{ta} capa domina el régimen de “limitación por difusión” ($n = 1/3$), pues en esta capa se obtuvo un valor de $n = 0.38$. Estas variaciones de n ($\sim 2/3 \rightarrow 1/3$) son explicables si consideramos, como se sugirió anteriormente, que el mecanismo que promueve el decaimiento de la facetas en estas estructuras tridimensionales hasta alcanzar el equilibrio termodinámico es la disminución del potencial químico inicialmente con un valor alto. Es necesario hacer notar que el decaimiento de la primera capa no necesariamente corresponde a la primera faceta que se formó después del tratamiento térmico al cristal. Simplemente se le ha denominado 1^{ra} capa porque es la que corresponde al inicio de la observación por STM en condiciones ambientales, sin adsorción de yodo.

4.4 Estructuras observadas de I - Au(100).

Los resultados presentados anteriormente tienen que ver con los efectos de la adsorción de pequeñas cantidades ($<0.4\text{ML}$) de yodo en la superficie Au(100), cantidades insuficientes para observar la formación de estructuras estables en la superficie. A continuación presentaremos los resultados de la preparación y observación de estructuras estables de I-Au(100).

Como ya se ha mencionado anteriormente, los experimentos de adsorción de yodo se llevaron a cabo utilizando dos métodos: 1) por inmersión en solución de KI, y 2) por adsorción de yodo en fase gaseosa generado por la celda electroquímica de estado sólido.

La primera estructura observada se muestra en la **Fig. 38** y fue obtenida por inmersión del cristal en solución de KI durante 10 minutos. Esta estructura muestra variaciones periódicas en la corrugación z debido al desplazamiento vertical de los átomos

de yodo, provocado por las diferentes posiciones de éstos con respecto al sustrato en la dirección $\sqrt{2}$. Así, los adsorbatos de coordinación “on-top” (sobre un solo átomo) aparecen más brillantes que los enlazados en simetría mayor (simetría cuatro, por ejemplo). En la Fig. 38b se muestra el modelo correspondiente a esta estructura, indicándose su celda unitaria denominada $c(2\sqrt{2} \times p\sqrt{2})R45^\circ$ por un rectángulo alargado que permite algo de compresibilidad en la dirección $\sqrt{2}$, alcanzando un recubrimiento de $\theta_1 = 0.45$ de monocapa.

Esta estructura $c(2\sqrt{2} \times p\sqrt{2})R45^\circ$ fue observada por Gao *et al* (1994) para I adsorbido en Au(100) en ambiente electroquímico. El parámetro “ p ” fue definido por estos autores para indicar el grado de compresibilidad de la estructura en función del recubrimiento a lo largo de la dirección $\sqrt{2}$ del sustrato. En nuestros experimentos no fue posible obtener variaciones precisas del parámetro “ p ” durante la adsorción, ya que esto requiere variaciones en el recubrimiento del orden de centésimas de monocapa (ML), algo que es relativamente fácil de hacer en ambiente electroquímico. En nuestro caso, observamos que el tiempo de inmersión del cristal en la solución no fue un parámetro confiable en la determinación del recubrimiento deseado.

Otro tipo de estructura observada después de inmersión del cristal en KI, se muestra en la Fig. 39, cuya imagen de STM se caracteriza por presentar una corrugación atómica uniforme, es decir, las filas atómicas de un mismo dominio no presentan variaciones en intensidad. Esta observación se puede explicar sólo si proponemos que cada átomo de yodo ocupa sitios equivalentes de simetría dos (sitios “bridge” o puente) como se muestra en el modelo de la Fig. 39b.

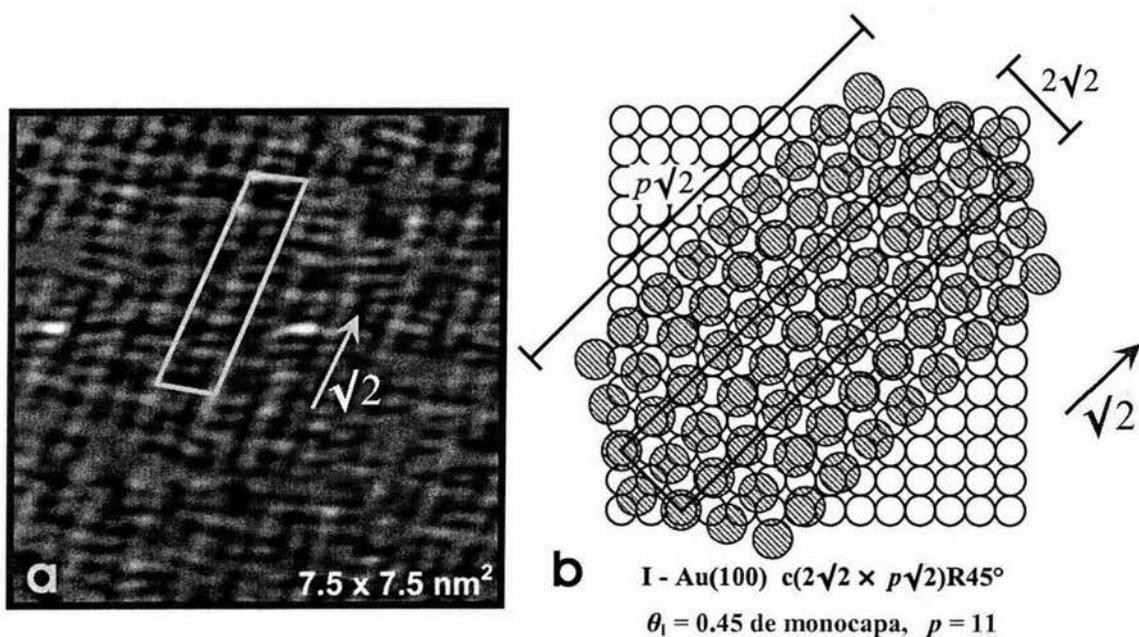


Fig. 38. Estructura I - Au(100) $c(2\sqrt{2} \times p\sqrt{2})R45^\circ$ obtenida por inmersión en solución de KI. a) Imagen de STM, y b) su modelo esquemático correspondiente. En ambas figuras se indica con una flecha la dirección $\sqrt{2}$.

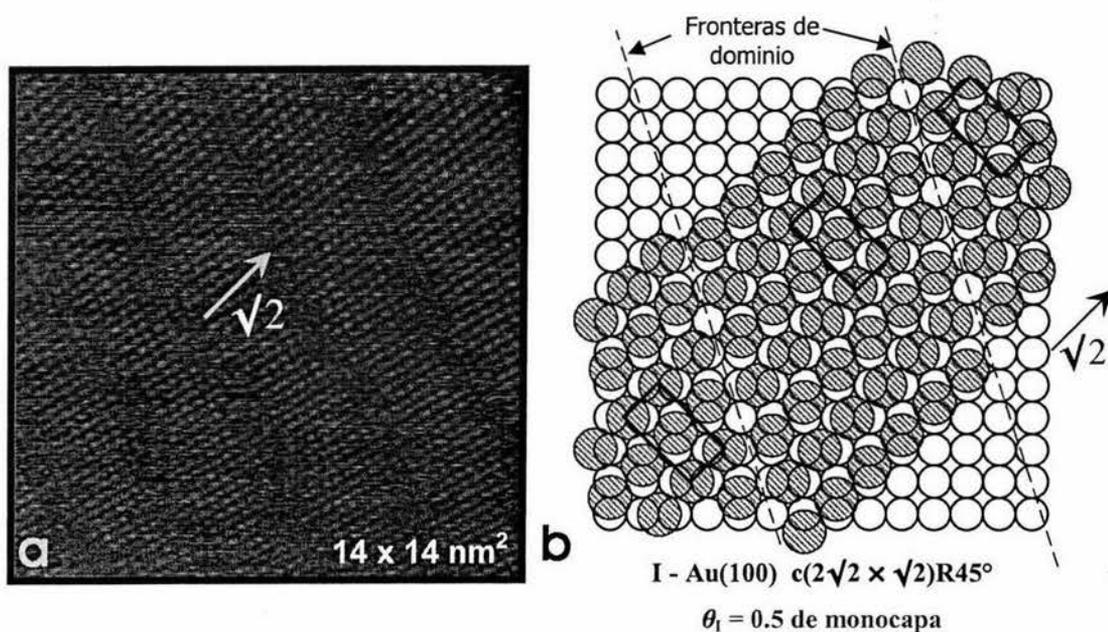


Fig. 39. Estructura I - Au(100) $c(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ obtenida por inmersión en solución de KI. a) Imagen de STM mostrando la presencia de fronteras de dominios, y b) su modelo esquemático correspondiente.

Esta estructura se obtiene comprimiendo la estructura de la Fig. 38 en la dirección $\sqrt{2}$ ($p \rightarrow \infty$), y aumentando el recubrimiento a $\theta_1 = 0.5$, dando origen a la estructura commensurable $c(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$. En la imagen de STM de esta estructura se distingue además la presencia de varios dominios (zonas en la superficie con la misma estructura), separados periódicamente por “canales” o “fronteras de dominio” cada 6 o 7 filas atómicas. Nótese que entre dominios hay un desplazamiento de las celdas unitarias en la dirección perpendicular a la dirección $\sqrt{2}$ por la cantidad de $\sqrt{2}/2$, tal como se muestra en el modelo de la figura Fig. 39b). Nuestra observación está de acuerdo con la reportada por Gao *et al.*, quienes reportaron esta estructura en ambiente electroquímico para $\theta_1 = 0.5$ (Gao *et al.*, 1994). Las estructuras de Fig. 38 y Fig. 39 representan una transición de tipo incommensurable (no coincidente) a una commensurable (coincidente).

La formación de dominios en capas débilmente adsorbidas es fácil de entender, y se ha demostrado teóricamente que su formación en sistemas en compresión es energéticamente más favorable que una simple compresión uniforme (Zangwill, 1988). ¿A qué se debe la presencia de dominios cristalinos en esta estructura? Consideremos una cadena lineal de átomos, armónicamente enlazados unos a otros, situados en posición “on-top” en un potencial periódico “corrugado”. Este modelo se caracteriza por dos interacciones competitivas. Los “resortes” interatómicos obligan a la capa superior a tener una constante de red a , mientras que el sustrato favorece una separación b de los adátomos, tal como se muestra en la Fig. 40.

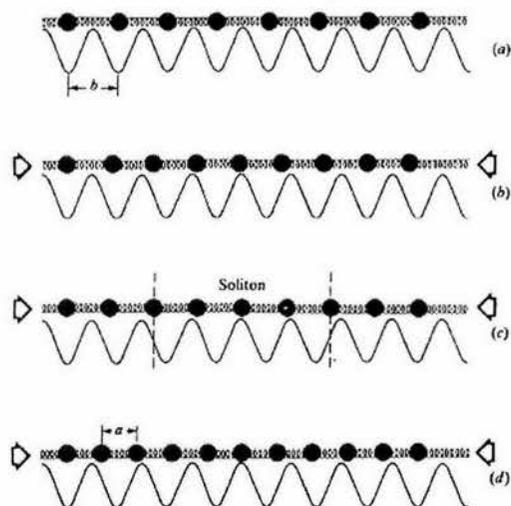


Fig. 40. Modelo de Frenkel'-Kontorova de la transición conmensurable-inconmensurable: a) Fase conmensurable a baja presión; b) una configuración de alta energía a una presión intermedia; c) configuración del estado basal a una presión intermedia incluyendo una frontera de dominio; d) fase inconmensurable a presión alta.

A baja presión, es obvio que todos los átomos se sitúan sobre los mínimos de la energía potencial con sus resortes conectores ligeramente estirados. Esta es la fase conmensurable (Fig. 40a)). Conforme se incrementa la presión, esta configuración es estable hasta cierto punto. Sin embargo, en algún momento, la separación promedio entre los adátomos tendrá que disminuir a algún valor intermedio entre a y b . Una solución posible sería espaciar todos los adátomos precisamente esta cantidad (Fig. 40b)). Pero para esta configuración le cuesta a cada átomo de la cadena, energía del resorte y energía potencial del substrato. En lugar de esto, el sistema alcanza una menor energía (con la misma separación promedio de adátomos) manteniendo la mayoría de los átomos en los mínimos de los pozos del potencial y compactando sólo unos cuantos átomos entre ellos (Fig. 40c)). Las regiones localizadas con una alta densidad de átomos se denominan *fronteras de dominio* o *solitones*. Conforme la presión se incrementa, más fronteras se forman y los solitones se repelen unos a otros (Pokrovsky y Talapov, 1984), ordenándose

por sí mismos sobre la cadena con un espaciamiento uniforme. Esta es llamada comúnmente la fase débilmente inconmensurable. La formación de dominios también se han observado para I – Au(111) (Huang *et al.*, 1997).

La descripción anterior, aunque claramente cualitativa, explica la aparición de fronteras de dominio en las estructuras de yodo sobre Au(100). La aplicación del modelo Frenkel-Kontorova en nuestro caso sería justificable si la interacción adsorbato-adsorbato fuese dominante sobre la interacción adsorbato-substrato. Y este es exactamente el comportamiento de los halógenos sobre las diferentes caras de Au como se describe a continuación.

Ocko y colaboradores estudiaron las interacciones I – I sobre Au(111) en ambiente electroquímico en una solución 0.01 M KI, analizando así su dependencia con el potencial aplicado (Ocko *et al.*, 1994). En la Fig. 41 se muestra la dependencia del recubrimiento con el potencial, donde aparece la fase ($p \times \sqrt{3}$) a -0.28 V a un recubrimiento $\theta_1 = 0.366$, y el recubrimiento se incrementa continuamente con el potencial hasta un recubrimiento $\theta_1 = 0.409$ obtenido a 0.12 V. A este potencial el espaciamiento entre primeros vecinos (EPV) del yodo es de 4.32 Å (Fig. 41b)), cercano al diámetro de van der Waals y hay una transición de fase de primer orden (con un pequeño incremento en el recubrimiento) a la fase “rot-hex”, donde el EPV se incrementa a 4.43 Å. El recubrimiento continúa incrementándose en la fase “rot-hex” hasta un recubrimiento $\theta_1 = 0.445$ el cual corresponde nuevamente a un EPV de 4.3 Å. Una pequeña carga negativa del potencial inducido en el yodo electroadsorbido dará como resultado interacciones repulsivas entre los átomos de yodo los cuales son dependientes del potencial, lo que podría explicar su comportamiento “electrocompresivo” (Ocko *et al.*, 1994).

Es importante considerar que la capa del adsorbato adoptará la simetría del substrato si las interacciones adsorbato-substrato son dominantes, es decir, un potencial de corrugación alto. En cambio, si las interacciones adsorbato-adsorbato son dominantes, entonces se favorecerá un arreglo hexagonal del halógeno (Magnussen, 2002). Tal es el caso de las estructuras de I – Au(100), en las cuales el yodo adsorbido tiende a formar estructuras pseudo-hexagonales debido a las fuertes interacciones adsorbato-adsorbato (Valenzuela y Herrera, por publicarse).

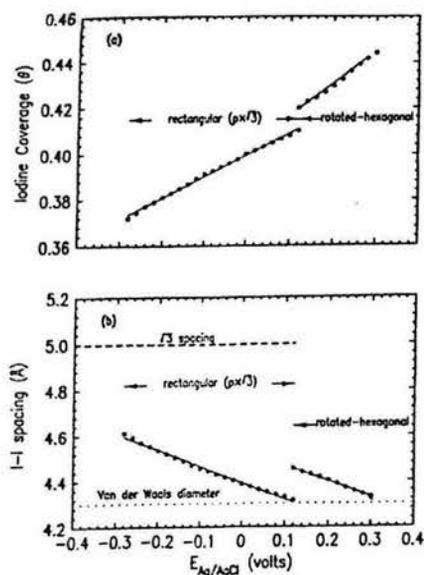


Fig. 41. a) Recubrimiento de yodo θ en las fases ($p \times \sqrt{3}$) y "rot-hex" vs. potencial para Au(111) aplicado en 0.1 M KI. b) Espaciamiento de primeros vecinos I – I calculados de los patrones de difracción de las fases ($p \times \sqrt{3}$) y "rot-hex" (Ocko et al., 1994).

La similitud en las transiciones de fase $c(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ \leftrightarrow c(\sqrt{2} \times p\sqrt{2})R45^\circ$ con las de las fases "rot-hex" sobre Au(111) indican que las interacciones halógeno-substrato son similares en ambas superficies, sin importar la simetría del substrato. Esto soporta la idea de que la compresibilidad de las estructuras de los halógenos está fuertemente determinada por las interacciones adsorbato-adsorbato (Magnussen, 2002). Por

consiguiente, al ser más fuertes las interacciones I – I sobre las interacciones I – Au(100), se puede justificar la explicación del modelo Frenkel-Kontorova sobre la formación de dominios.

La **Fig. 42** muestra una tercera estructura de I – Au(100) observada, obtenida mediante el uso de la fuente de yodo de estado sólido a una corriente $I = 1.5$ mA. En la imagen de STM se puede apreciar una diferencia de corrugación (puntos brillantes y oscuros) y la formación de modulaciones dando origen a un patrón tipo “*moiré*” que pueden explicarse razonablemente si proponemos, como en otros casos, que la capa de yodo presenta un giro de α° con respecto al sustrato. Directamente de la imagen de STM se estimó que estas modulaciones forman un ángulo de unos 24° con respecto a las filas atómicas de la capa de yodo adsorbida. En b) se muestra un modelo propuesto para esta estructura, que reproduce las características de la imagen de STM, mostrando una periodicidad de enlace “on-top” cada once átomos de yodo. La estructura se puede definir como $(\sqrt{265} \times \sqrt{40})R(45 + \alpha)^\circ$ con un recubrimiento de monocapa $\theta_1 = 0.524$ y donde $\alpha \sim 2.5^\circ$.

Por estudios reportados de la adsorción de I – Au(100) en ambientes de UHV y electroquímico se sabe que para $\theta_1 \geq 0.5$, cuando se forma la estructura con modulaciones de tipo *moiré*, existe un relajamiento en la separación I – I en la dirección $\sqrt{2}$, de $\sim 4.1 \text{ \AA} \rightarrow 4.3 \text{ \AA}$, y además una compresión de $\sim 4.6 \text{ \AA} \rightarrow 4.3 \text{ \AA}$ en las otras dos direcciones atómicas de la red de yodo, provocadas por el ligero giro de aproximadamente $\pm 3.5^\circ$ de la capa de yodo (Gao *et al.*, 1994, Valenzuela y Herrera, por publicarse). Debido a las distorsiones inherentes al STM no fue posible en este trabajo medir con precisión diferencias tan pequeñas en las distancias interatómicas.

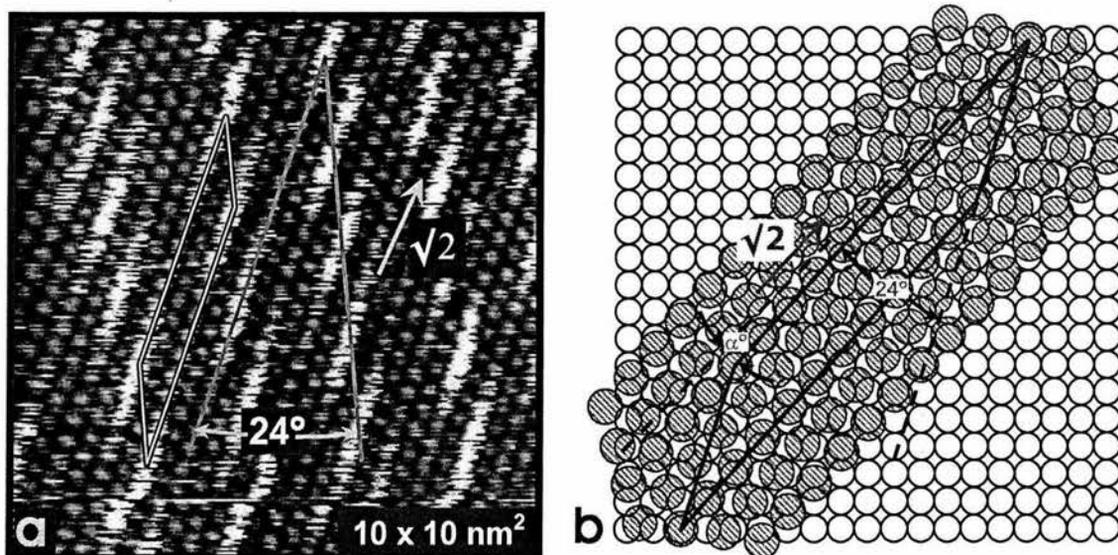


Fig. 42. Estructura I - Au(100) ($f \times g$)R($45 + \alpha$) $^\circ$ obtenida mediante el uso de la fuente de yodo de estado sólido. a) Imagen de STM mostrando patrones de *moiré* debido a la rotación de la capa de yodo adsorbida respecto al sustrato; y b) un modelo esquemático propuesto para esta estructura, ($\sqrt{265} \times \sqrt{40}$)R($45 + \alpha$) $^\circ$.

Esta estructura girada con respecto al sustrato se puede denominar en forma genérica como ($f \times g$)R($45 + \alpha$) $^\circ$, pues variaciones en recubrimiento y el pequeño giro de α $^\circ$ (máx. $\pm 3.5^\circ$), puede dar origen a una gama de estructuras, variando su recubrimiento θ_1 desde 0.50 hasta 0.56, valor en el cual el yodo alcanza su recubrimiento de saturación sobre la superficie Au(100) (Neumann *et al.*, 1992). Otra de estas variaciones se muestra en la imagen de STM de la **Fig. 43** apreciándose modulaciones que forman un ángulo de 17° con respecto a las filas atómicas de la capa adsorbida de yodo. Para esta imagen de STM, se trató de proponer un modelo esquemático. Sin embargo, no fue posible construir un modelo que cumpliera con las siguientes características implícitas en la imagen de STM para esta estructura: 1) una rotación de la capa adsorbida de $0^\circ < \alpha < 3.5^\circ$ con respecto a la dirección $\sqrt{2}$ del sustrato; 2) modulaciones de 17° respecto a la filas atómicas del adsorbato; y 3) un recubrimiento de monocapa de $0.5 \leq \theta_1 \leq 0.56$.

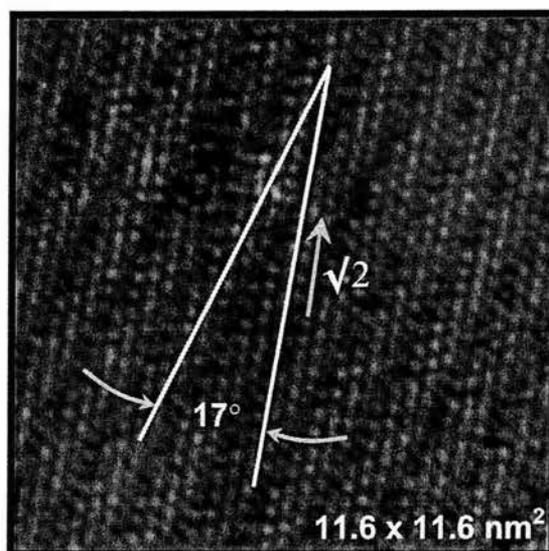


Fig. 43. Imagen de STM que muestra otra estructura para la $(f \times g)R(45 + \alpha)^\circ$ con modulaciones a 17° de las filas atómicas del adsorbato.

La estructura $(f \times g)R(45 + \alpha)^\circ$ girada α° con respecto a la dirección $\sqrt{2}$ del sustrato se obtiene cuando el recubrimiento es ligeramente mayor a 0.5; y donde $\alpha < 3.5^\circ$, pues una rotación de tan solo 0.8° de la capa del adsorbato provocará una rotación del patrón de moiré de 30° (Magnussen *et al.*, 1993). En otras palabras, la estructura conmensurable $c(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$, al permitir la adsorción de unos cuantos átomos adicionales, se transforma en la tercera estructura $(f \times g)R(45 + \alpha)^\circ$, aunque en ciertas partes de la superficie se siga conservando el mismo recubrimiento de $\theta_1 \sim 0.50$. En esta estructura, conocida también como “rot – hex”, alcanza el recubrimiento de saturación a $\theta_1 = 0.56$ de monocapa (Neumann *et al.*, 1992).

Todas las estructuras observadas y reportadas en este trabajo están en completo acuerdo con las observadas en ambiente electroquímico (Gao *et al.*, 1994) y en UHV por STM y LEED (Neumann *et al.*, 1993; Valenzuela y Herrera, por publicarse) lo que indica que, desde el punto de vista de la interacción adsorbato-adsorbato y adsorbato-sustrato, la

presencia de otras especies como iones en una solución, gases del medio ambiente, o simplemente una superficie limpia en UHV, no son importantes en la estabilidad de las distintas estructuras de yodo/Au(100). En el caso de I – Au(111) sucede algo similar, las estructuras de yodo se forman sobre la cara (111) son las mismas sin importar el ambiente donde se generen.

Sin embargo, hay una pequeña diferencia importante que hay que señalar entre las caras (111) y (100) en cuanto a la estabilidad de la estructura de yodo se refiere. La estructura de saturación “rot-hex”-Au(111) es estable en UHV sólo bajo ciertas condiciones de presión de vapor de yodo, pues a presiones por debajo de 10^{-6} Torr la estructura se revierte a otra mas estable, y claramente tampoco sobrevive en condiciones ambientales (Cochran y Farrell, 1980; Yamada *et al.* 1995; Batina *et al.*, 1995). En cambio, la estructura de saturación de yodo sobre (100) es estable en condiciones de UHV y ambientales, como lo demuestran las últimas imágenes presentadas.

Capítulo 5

CONCLUSIONES.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de dos aspectos importantes de la superficie Au(100): 1) El levantamiento de la reconstrucción en condiciones ambientales y los fenómenos subsecuentes: crecimiento (“*ripening*”) y coalescencia de islas; y 2) las estructuras que se forman por la adsorción de yodo y su estabilidad en condiciones ambientales.

Sobre el levantamiento de la reconstrucción de la superficie Au(100) se obtuvieron los siguientes resultados:

1. Se pudo observar el fenómeno de reconstrucción de la superficie Au(100) y la transición “hex” \rightarrow (1 \times 1) en el proceso de su “levantamiento”, comprobándose que el tratamiento térmico por flama (*flame annealing*) es un método muy eficiente y práctico para la obtención de la reconstrucción. Las superficies reconstruidas por este método se pudieron observar por varias horas en ambiente atmosférico, “levantándose la reconstrucción” gradualmente mediante un proceso promovido por la adsorción de contaminantes en la superficie. Esto contrasta con los reportes de una superficie reconstruida en ambiente de ultra alto vacío, donde la superficie puede permanecer inalterada (reconstruida) por largos períodos de tiempo.

El levantamiento de la reconstrucción produjo la formación de islas monoatómicas en la superficie no reconstruida (1 \times 1), provenientes del 24% de exceso de átomos de la superficie “pseudo-hexagonal”.

2. Se observó el carácter altamente anisotrópico del levantamiento de la reconstrucción, es decir, la transición “hex” \rightarrow (1 \times 1) crece siempre a lo largo de la dirección de las filas de la reconstrucción. El desprendimiento de unos átomos de la superficie reconstruida forma un pequeño núcleo que empezará a crecer atrapando átomos que se difunden a lo largo de la misma fila atómica de la reconstrucción, dando origen a la formación de una isla monoatómica. Estas observaciones corroboran los resultados obtenidos en ambiente electroquímico por Magnussen y colaboradores (Magnussen *et al.*, 1993), donde se observa el mismo mecanismo.

3. La etapa siguiente a la formación de islas monoatómicas durante el levantamiento de la reconstrucción es su crecimiento y decaimiento, producido por el intercambio de átomos entre ellas (“*Ostwald ripening*”) y por el fenómeno de coalescencia. En el caso de la coalescencia, se determinó una etapa previa que consiste en la formación de un “cuello” como resultado del traslape de la alta concentración de átomos que rodean las islas, seguido de un rápido crecimiento de éste debido a la adsorción preferencial de los átomos en esta región de alta curvatura en un esfuerzo por minimizarla. De nuestras observaciones en STM pudimos estimar que esta distancia crítica para la formación del “cuello” corresponde a una separación ≤ 2.5 nm entre dos islas vecinas.

4. Del análisis de las imágenes de STM de la formación de islas monoatómicas, pudimos determinar que existe un tamaño crítico para que una isla desaparezca o

crezca, estimándose que las islas con radio < 7 nm desaparecerán, y las islas con $r > 11$ nm crecerán debido a la adición de los átomos desprendidos de las islas pequeñas. Este fenómeno se conoce como “*Ostwald ripening*” o de maduración. Las islas de tamaño comprendido en este rango difícilmente desaparecerán y tenderán a crecer, pero a un ritmo menor que las grandes. También se observaron zonas libres de islas ó zonas “desnudas” cercanas a un escalón. Esto se debe a que los átomos que entran a esta zona se difunden para ser atrapados por el escalón. El ancho de esta zona “desnuda” debe ser entonces del mismo orden que la longitud de difusión de un átomo en esas condiciones experimentales.

5. En las imágenes de STM obtenidas de la superficie Au(100) pudimos observar la formación de extensas terrazas de hasta 300 nm de ancho y la presencia de estructuras escalonadas tridimensionales o montículos constituidas por varias capas monoatómicas apiladas, lo que nos permitió estudiar el fenómeno de decaimiento temporal de sus facetas. Del análisis de decaimiento de estas islas se determinó que en condiciones ambientales, las facetas monoatómicas de Au decaen con una dependencia de potencia cuyo exponente varía en función del tamaño inicial de la faceta, o de la altura del montículo. Las primeras capas decaen rápidamente con $n \sim 2/3$, las últimas más lentamente con $n \sim 1/3$, debido a que el sistema se aproxima a la situación de equilibrio termodinámico. Se estableció que las condiciones que promueven este comportamiento son los cambios en el potencial químico provocados por un cambio en la temperatura del sistema. Se determinó una tasa de

transferencia de masa del orden de 289 átomos/s durante el decaimiento de las facetas.

Este valor es sorprendentemente alto cuando se compara con los valores de transporte de masa reportados para otros sistemas, indicando el papel que desempeñan los adsorbatos en la superficie:

La presencia de adsorbatos como O_2 , H_2 , H_2O contenida en el ambiente, o el aire en general, pueden aumentar el coeficiente de difusión al disminuir la barrera energética de difusión E_D , y también disminuir la energía requerida para la formación de adátomos a partir de los escalones de las islas ϵ_k . Ambos mecanismos pueden explicar el valor tan grande de la velocidad de “transferencia de masa” y el rápido decaimiento de islas en condiciones ambientales. Como ejemplo de cómo influyen los adsorbatos en el coeficiente de difusión superficial D_s podemos mencionar cuatro sistemas mencionados en la literatura: O/Cu, S/Ag (Bradshaw *et al.*, 1964), O/Ag (Rhead, 1965) y S/Cu (Collins y Shewmon, 1966) en los cuales, en todos ellos se demuestra que la adsorción de impurezas puede producir incrementos muy claros en la difusión superficial de los metales. En el caso del efecto del oxígeno, en Cu (Bradshaw *et al.*, 1964) y en Ag (Rhead, 1965), en ambos casos se encontró un incremento en el coeficiente de difusión, comparados con los valores obtenidos para atmósferas sin oxígeno. El incremento del D_s puede ser tan alto como del orden de 104 para el sistema S/Ag cuando se incrementa la presión parcial de H_2S a una temperatura de 600 °C (Perdereau y Rhead, 1967).

Para explicar este incremento en el coeficiente de difusión superficial podemos mencionar un modelo teórico sencillo explicado por Perdereau y Rhead, en el cual,

atribuyen el aumento de D_s a los cambios en la concentración de sitios de adsorción vacantes. La explicación es la siguiente: “Ignorando por el momento algunos detalles en el mecanismo de la difusión superficial, como la influencia de escalones, podemos imaginar que en ausencia de la capa adsorbida los átomos del metal se difunden mediante simple saltos entre los sitios adyacentes de la red. Para el caso de una superficie parcialmente recubierta con átomos adsorbidos, haremos la importante suposición de que si un sitio está ocupado por un átomo impureza, y luego llega a él otro átomo en difusión, éste no se enlazarán a dicho sitio, sino que saldrá dispersado isotrópicamente. Entonces este átomo continuará migrando hasta encontrar un sitio desocupado. De esta manera, si el recubrimiento de la superficie es alto, es posible que salte grandes distancias con correspondientes valores de D_s altos” (Perdereau y Rhead, 1967).

6. En nuestros experimentos por STM de la adsorción de yodo en aire, pudimos observar la formación de tres estructuras estables ya reportadas en la literatura en ambiente electroquímico y en UHV. La estructura denominada $c(2\sqrt{2} \times p\sqrt{2})R45^\circ$ con un recubrimiento de $\theta_1 = 0.45$ de monocapa, presenta una corrugación debido a los diferentes sitios que ocupan sus átomos con respecto a la malla cuadrada de la superficie Au(100). Conforme el parámetro “ p ” aumenta, esta estructura sufre una compresión en la dirección $\sqrt{2}$, aumentando el recubrimiento de tal manera que $\theta_1 \rightarrow 0.5$ cuando $p \rightarrow \infty$. Tal comportamiento de compresibilidad de esta estructura fue reportado por Gao *et al.* (1994) en ambiente electroquímico, más sin embargo

en nuestros experimentos no pudo ser observado. Esta estructura se obtuvo mediante inmersión en KI.

De igual manera, se obtuvo otra estructura con corrugación uniforme, donde todos los átomos de yodo ocupan sitios equivalentes de adsorción sobre el sustrato de Au. Esta corresponde a la estructura conmensurable $c(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ (cuando $p \rightarrow \infty$) con un recubrimiento $\theta_1 = 0.5$.

Usando la fuente de yodo de estado sólido se observó una tercera estructura que muestra un patrón de modulaciones tipo *moiré* provocado por una ligera rotación de la capa de yodo adsorbido con respecto al sustrato. Esta estructura es conocida como “rot-hex” y puede alcanzar su saturación a un recubrimiento de $\theta_1 = 0.56$ de monocapa (Neumann *et al.*, 1992). Se caracteriza por la presencia de una modulación de baja periodicidad, similar a la observada en la reconstrucción “hex” de la superficie Au(100). Estas líneas forman un ángulo variable con respecto a la dirección de una de las filas de la capa de yodo, por lo que pequeños cambios en el recubrimiento, aunados con una ligera rotación de la estructura del adsorbato de $\pm 3.5^\circ$, pueden dar origen a una gran variedad de estructuras, considerándose a todas ellas dentro de la clasificación general de la estructura “rot-hex” que comprende el intervalo de recubrimiento $0.5 \leq \theta_1 \leq 0.56$. Por lo tanto, las modulaciones a 17° y 24° de las estructuras “rot-hex” obtenidas en los experimentos que comprenden el presente trabajo no tienen ningún significado especial ni son únicas, sino que debido a la dificultad de controlar la cantidad de recubrimiento de yodo adsorbido en ambiente atmosférico, sólo se pudieron obtener tales estructuras.

Cabe mencionar que el término “patrones de moiré” o estructuras con modulaciones “*tipo moiré*” se está utilizando para referirse al efecto visual que provoca el sobreponer una estructura con diferente periodicidad a la del sustrato, con lo cual, los átomos de la estructura del adsorbato ocuparán sitios de enlace de diferente simetría provocando así diferencias en alturas, llamado comúnmente corrugación de la superficie. Los *patrones de moiré* estrictamente hablando, además de la diferencia en las periodicidades, involucran el efecto óptico que provoca la luz al pasar por estas periodicidades diferentes no alineadas. Sin embargo, en este caso, no se está utilizando la transmisión de haz alguno (de luz u otra partícula), sino simplemente se está obteniendo por el STM la “topografía” de la superficie al registrar la diferencia de alturas de los átomos al ocupar sitios diferentes sobre el sustrato. Los términos “*patrones de moiré*” y “modulaciones tipo moiré” se utilizan comúnmente en la literatura para referirse a este tipo de estructuras que forman modulaciones y que son observadas sólo en imágenes de STM (Gao *et al.*, 1994; Huang *et al.*, 1997; Magnussen, 2002).

Resulta interesante comparar nuestro *patrón de moiré* unidimensional con el que se forma cuando una capa de saturación de I_2 se adsorbe sobre la superficie Au(111), con simetría 3. En nuestro caso de Au(100) con simetría 2, el patrón de moiré se caracteriza por modulaciones en una sola dirección, mientras que para Au(111) con simetría 3 (“three-fold”), las modulaciones son en las tres direcciones.

Las tres estructuras del yodo adsorbido sobre Au(100) observadas en nuestros experimentos en aire, corresponden básicamente a las mismas estructuras reportadas en la literatura en ambientes electroquímico y de ultra alto vacío, lo que

indica la gran estabilidad de estas estructuras, aún en presencia de otros adsorbatos, y que no dependen del método de preparación utilizado.

Literatura citada.

- Batina, N., A.S. Dakkouri, D.M. Kolb. *J. Electroanal Chem* **370**:87, (1994).
- Batina, N., T. Yamada and K. Itaya, *LANGMUIR* **11**, (1995).
- Bénard, J. (Ed), *Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 13: Adsorption on metal surfaces, An integrated approach*. Elsevier, NY (1983).
- Bertel, E. and F. P. Netzer, *Surf. Sci.* **97**, 409 (1980).
- Binnig, G., H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- Binnig, G., H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
- Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. And Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- Bleaney, B., Scanning Tunneling Microscopy. *Contemp. Phys.* **25**: 320, (1984).
- Bonnell, D.A. (Ed), *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Theory, thechniques, and applications*. 2nd Edition. Wiley-VCH. NY (2001).
- Bradshaw, F. J., R. H. Brandon, and C. Wheeler, *Acta Metall.* **12** 1057 (1964).
- Chiang, S. and R. J. Wilson, *IBM J. Res. Develop.* **30**, 515 (1986).
- Chopra, K. L., *Thin film phenomena*. McGraw Hill. 166-176 (1985).
- Citrin, P. H., P. E. Eisenberger and R. C. Hewitt, *Phys Rev. letters* **41**, 309 (1978).
- Clavilier, J., K. El Achi, M. Petit, A. Rodes, M.A. Zamakhchari, *J. Electroanal Chem* **295** :333, (1990).
- Clavilier, J., R. Fauré, G. Guinet, R. Durand. *J. Electroanal Chem* **107**, 181 (1983).
- Cochran, S.A., and H.H. Farrell, *Surf. Sci.* **95**, 359-366 (1980).

- Collins, H. E., and P. G. Shewmon, *Trans. Met. Soc. AIME* **236**, 1354 (1966).
- Dakkouri, A.S., D.M. Kolb, *Interfacial Electrochemistry. Theory, Experiment, and Applications*, Andrzej Wieckowski Edr., Marcel Dekker, Inc., 151-173 (1999).
- Delamare, F. and G. E. Rhead, *Surf Sci.* **28**, 267 (1971).
- Ertl, G. *Surf Sci* **152/153**:328, (1985).
- Fedak D.G. and N.A. Gjostein, *Surf. Sci.* **8**, 77 (1967).
- Fedak, D.G. and N.A. Gjostein, *Phys. Rev. Letters* **16**, 171 (1966).
- Feenstra, R.M. and A.P. Fein, *Phys. Rev.* **B32**, 1394 (1985).
- Fink, H., *IBM J. Res Develop.* **30**, 460 (1986).
- Forstmann, F., W. Berndt and P. Büttner, *Phys. Rev. Letters* **30**, 17 (1973).
- Furman, S. A. and D. A. Harrington, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14(1)**, 256 (1996).
- Gao, X., A. Hamelin and M.J. Weaver, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 618 (1991).
- Gao, X. A. Hamelin and M.J. Weaver, *Phys. Rev.* **B 46**, 7096 (1992).
- Gao, X., and M.J. Weaver, *J. Phys Chem.* **97**, 8685 (1993).
- Gao, X., G.J. Edens, A. Hamelin and M.J. Weaver, *Surf. Sci.* **296**, 333-351 (1993).
- Gao, X., G. J. Edens, F. C. Liu, A. Hamelin, and M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **98**, 8086-8095 (1994).
- Garwood, G. A. and A. T. Hubbard, *Surf. Sci.* **92**, 617 (1980).
- Güntherodt, H.-J. and Wiesendanger, R.(Eds.), *Scanning Tunneling Microscopy I*. Springer Series in Surface Science. Springer-Verlag, Germany. (1992).
- Hamelin, A., X. Gao and M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* **323**, 361 (1992).

- Hangstrom, S., H.B. Lyon and G.A. Somorjai, *Phys. Rev. Letters* **15**, 491 (1965).
- Henrion, J. and G.E. Rhead, *Surf. Sci.* **29**, 20 (1972).
- Herring, C., in: *Structure and properties of Solid Surfaces*, Eds. R. Gomer and C.S. Smith (Univ. of Chicago Press, Chicago, 1962).
- Huang, L., P. Zeppenfeld, S. Horch and G. Comsa. *J. Chem. Phys.*, **107**, 585 (1997).
- Jaklevic, R. C. and L. Elie, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 120 (1988).
- Jones, R. G. *Progress in Surface Science* **27**, 25 (1988).
- Kolb, D.M. J. Schneider, *Electrochim Acta* **31**:929, (1986).
- Kolb, D.M. en: J Lipkowski, PN Ross, eds. *Structure of Electrified Interfaces*. New York: VCH, p.65 (1993).
- Kuczynski, G. C., *Trans. AIME* **185**, 169 (1949); W. D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.* **26**, 1205 (1955).
- Lang, N.D., *Phys. Rev.* **B34**, 5947 (1985).
- Lang, N.D., *Phys. Rev. Lett.* **55**, 230 (1985).
- Lang, N.D., *Phys. Rev.* **B36**, 8173 (1987).
- Lin, T. -S. and Chung, Y. -W., *Surf. Sci.* **207**, 539 (1989).
- Magnussen, O. M., J. Hotlos, R. J. Behm, N. Batina and D.M. Kolb, *Surf. Sci.* **296**, 310-332 (1993).
- Magnussen, O. M., *Chem. Rev.* **102**, 679-725 (2002).
- Mattera, A.M., R.M. Goodman and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **7**, 26 (1967).
- Melle, H. and E. Menzel, *Z. Naturforsch.* **33a**, 282 (1978).

- Motoo, S., N. Foruya. *J. Electroanal Chem* **172**:339; **167**:309; **181**:301, (1984).
- Neumann, A., K. Christmann and T. Solomun, *Surf. Sci.* **287-288**, 593-599 (1992).
- Nichols, F. A., *J. Appl. Phys.* **37**, 2805 (1966).
- Nichols, R.J., O.M. Magnussen, J. Hotlos, T. Twomey, R.J. Behm, D.M. Kolb, *J Electroanal Chem* **290**:21, (1990).
- Nicolaides, R., Y. Liang, W.E. Packard, et al., *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 445 (1988).
- Ocko, B.M., G.M. Watson and J. Wang, *J. Phys. Chem.* **98**, 897 – 906 (1994).
- Ostwald, W. *Foundation of Analytical Chemistry*, pp.22 (MacMillan, London) (1908).
- Owens, B.B. and G.R. Argue, *Science* **157**, 308 (1967).
- Palmberg, P.W. and T.N. Rhodin, *J. Chem. Phys.* **49**, 134 (1972).
- Peale, D.R. y B. H. Cooper, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10(4)**, 2210 (1992).
- Pendereau, J. and G. E. Rhead, *Surf. Sci.* **7**, 175 (1967).
- Pimpinelli, A. y Villain, J. *The Physics of Crystal Growth*, pp.137 (Cambridge Univ. Press) (1998).
- Pokrovsky, V. L. and A. L. Talapov. *Theory of incommensurate Crystals*. London: Harwood, (1984).
- Rhead, G. E. *Acta Metall.* **13**, 223 (1965).
- Rhead, G. E. *Surf. Sci.* **15**, 353 (1969).
- Rhead, G. E. *Surf. Sci.* **47**, 207 (1975).
- Rich, D.H., F.M. Leibsle, A. Samsavar, E.S. Hirschorn, T. Miller, and T.C. Chiang, *Phys. Rev.* **B39**, 12758 (1989).

- Rodhin, T.N., P.W. Palmberg and E.W. Plummer, in: *Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, Ed. G.A. Somorjai (Wiley, New York, 1969).
- Shimoni, N., M. Wolovelsky, O. Biham, O. Millo, *Surf. Sci.* **380**, 100 (1997).
- Schneider, J., D.M. Kolb, *Surf Sci* **193**:597, (1988).
- Skoluda, P. and D.M. Kolb, *Surf. Sci.* **260**, 229 (1992).
- Strocio, J.A. y Kaiser, W.J. *Scanning Tunneling Microscopy*. Vol. 27, "Methods of Experimental Physics" series. Academic Press Inc. New York, (1993).
- Takeuchi, N., C. T. Chan, and K. M. Ho. *Phys Rev. B.* **43**, 14 363 (1991).
- Tekman, E., and S. Ciraci, *Phys. Rev.* **B40**, 10286 (1989).
- Thürmer , K., J. E. Reutt-Robey, and E. D. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 186102 (2001).
- Tiedje, T., J. Varon, H. Deckman, and J. Stokes, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 372 (1988).
- Trevor, D. J. and C. E. D. Chidsey, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 9**, 964 (1991).
- Valenzuela-Benavides, J. y Herrera-Zaldívar, M, por publicarse.
- Van de Walle, G.F.A., H. Van Kempen, and P. Wyder, *Surf. Sci.* **167**, L219 (1986).
- Van Hove, M.A., R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Biberian, L.L. Kesmodel, I. Bartos, and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **103**, 189 (1981).
- Wagner, C., *Z. Electrochem.* **65**, 581 (1961).
- Wendelken, J.F. and D.M. Zehner, *Surf. Sci.* **71**, 178 (1979).
- Wiesendanger, R. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Cambridge University Press. Great Britain (1994).
- Williams, E. D., *MRS Bulletin/* September 2004, 621-629 (2004).

Winterbottom, W.L. in *Surfaces and Interfaces*, Eds. J.J. Burke et al. (Syracuse Univ. Press, Syracuse, NY, 1967).

Yamada, T., N. Batina and K. Itaya, *Surf. Sci.* **335**, 204-209 (1995).

Zangwill A. *Physics at Surfaces*. Cambridge University press. Great Britain (1988).

Apéndices

A. LA CARA (100) EN LA ESTRUCTURA FCC Y SUS SITIOS DE ADSORCIÓN.

El oro, al igual que otros de los metales nobles como Ag, Cu, Ir, Rh y Pd, tiene una estructura cristalina fcc (cúbica centrada en la cara) con parámetro de red $a = 4.08 \text{ \AA}$ y una distancia entre primeros vecinos de 2.88 \AA , tal como se muestra en la Fig. 44. El oro es el menos reactivo de los metales nobles, pues es el único en el que no se forma una capa de óxido en su superficie a temperatura ambiente.

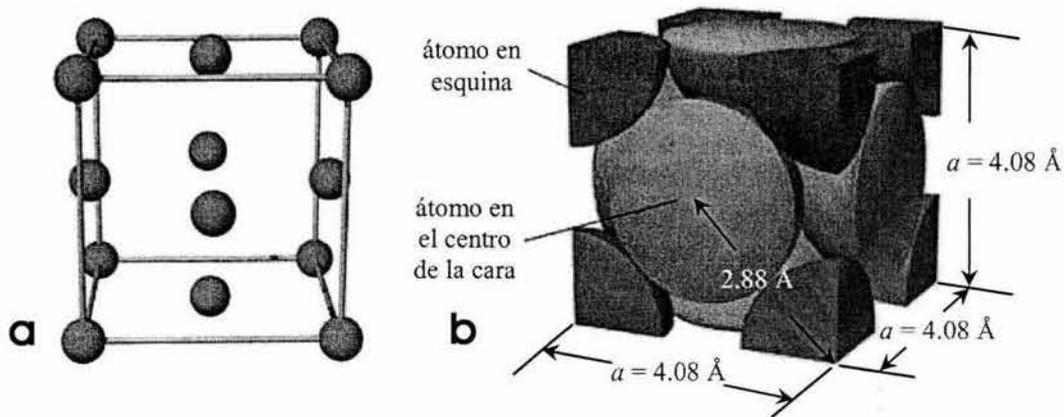


Fig. 44. Celda unitaria de bulto del Au con estructura tipo cúbica centrada en la cara (fcc). a) Modelo de esferas y varillas y b) modelo compacto de esferas, indicándose en color amarillo los átomos situados en el centro de cada cara.

En la estructura fcc los átomos en la celda unitaria se sitúan ocupando cada uno de los vértices del cubo y el centro de cada una de las caras. Así, el número de átomos por celda en este caso es de 4. Esta estructura fcc es uno de los dos tipos de empaquetamiento compacto de átomos, con un apilamiento de capas ABCABC [a diferencia de la estructura hcp con un apilamiento de capas ABABAB (Fig. 45)] con un factor de empaquetamiento

de 0.74 y un número de coordinación (número de primeros vecinos) de 12, conectándose sus átomos a lo largo de la diagonal de la cara.

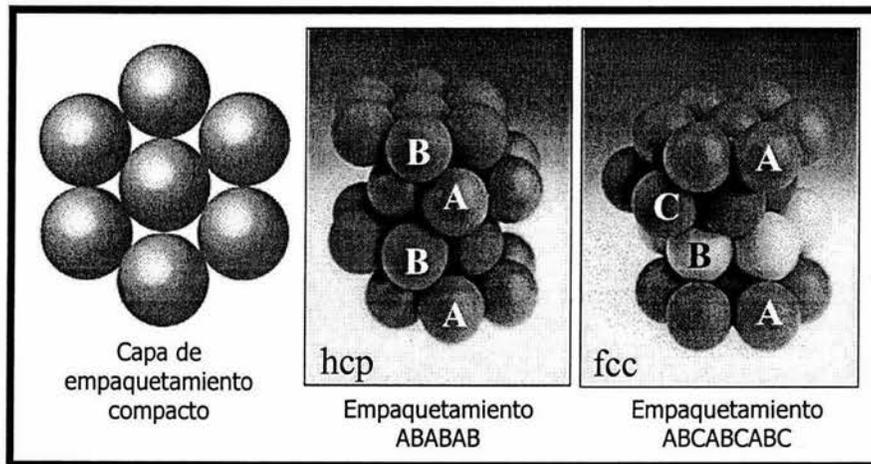


Fig. 45. Tipos de empaquetamiento compacto de las estructuras fcc y hcp.

La mayoría de las superficies estudiadas en la ciencia de superficies corresponden a caras de bajos índices como (111), (110) y (100), que corresponden a planos de las superficies relativamente más compactas. En los materiales con estructura fcc, la superficie (111) es la más densa y lisa, seguida por la superficie (100), tal como se ilustra en la Fig. 46.

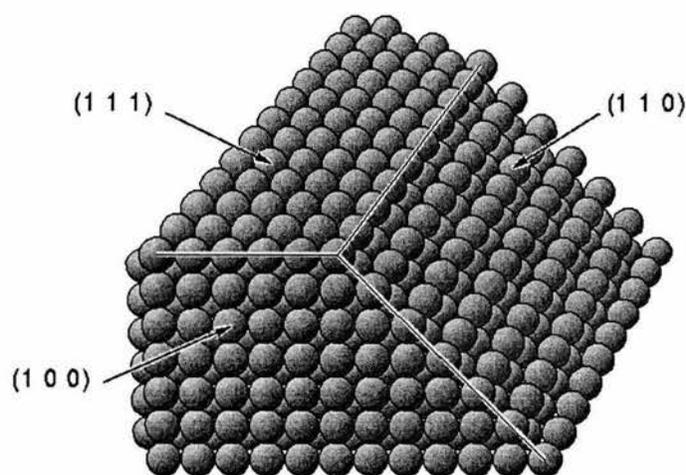


Fig. 46. Cortes en los diferentes planos de la estructura fcc.

En particular, la cara (100) ofrece varios sitios de adsorción, incluyendo el de mayor simetría que es el “four-fold” ó de simetría cuatro, conocido también como “*hollow site*”. Al igual que las otras caras [(111) y (110)] también presenta el sitio “*on top*”, que corresponde al sitio sobre un solo átomo, y el sitio de simetría dos (two-fold), conocido también como “*bridge site*”. El sitio de simetría tres (three-fold) se da solamente para la cara (111). En la Fig. 47 se ilustran los diferentes sitios de adsorción de la cara (100).

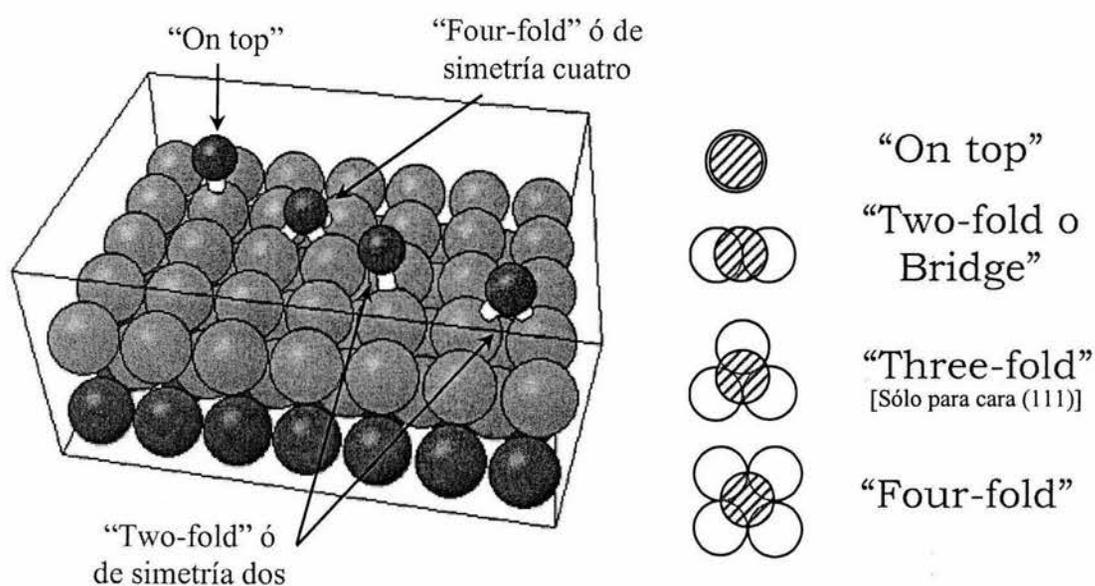


Fig. 47. Sitios de adsorción de diferente simetría que presenta la cara (100) de la estructura fcc.

B. GLOSARIO.

Adátomo. Átomo adsorbido sobre la terraza, enlazado solamente a átomos de ésta.

Adsorbato. Sustancia que se adhiere en la superficie de un material en el proceso de adsorción.

Adsorción. Fenómeno fisicoquímico que se produce cuando una sustancia (generalmente un gas) se adhiere a la superficie de un sólido. La adsorción puede ser de dos tipos: *fisisorción* y *quimisorción*.

Ánodo. Electrodo positivo de una celda electrolítica hacia el que se dirigen los iones negativos ó *aniones*.

Bias (Inglés). Voltaje aplicado entre la muestra y la punta en STM para inducir una corriente de tunelamiento.

Bridge site (Inglés). Sitio atómico en el cual el átomo del adsorbato se encuentra colocado “descansando” sobre dos átomos formando un “puente”. Se le conoce también como sitio de simetría dos (Two-fold). Véase Fig. 47.

Bulto. Se le denomina bulto en un material, a todas las capas a partir de las cuales las distancias interatómicas no varían, es decir, su distancia es igual a la constante de red cristalina. Generalmente, se considera a partir de la 4^a o 5^a capa atómica, donde sus propiedades son homogéneas.

Cátodo. Electrodo negativo de una celda electrolítica hacia el que se dirigen los iones positivos ó *cationes*.

Celda electroquímica. Dispositivo en el que se produce una reacción química mediante el flujo de una corriente eléctrica, originando una oxidación en el ánodo y una reducción en el cátodo.

Celda unitaria. Es un volumen (o área en 2-D) más pequeño de átomos, iones o moléculas, que al repetirse periódicamente reproducen una red de un sistema cristalino.

Coalescencia. Fenómeno de flujo de masa mediante el cual dos *islas monoatómicas* de tamaños similares se unen para formar una sola.

Cristal. Un material cristalino es aquel en el que los átomos se estructuran en redes tridimensionales que se repiten. A la estructura que se repite se le denomina celda cristalina o *celda unitaria*.

Cristales piezoeléctricos. Son cerámicas que pueden deformarse de una manera reproducible aplicando un campo eléctrico a través de ellos. Este material se puede expandir, contraer o doblar, de una manera controlada, por lo que son utilizados en el sistema de posicionamiento del STM y en el movimiento de la punta.

Cúmulo (*cluster*). Grupo de átomos de tamaño crítico entre moléculas y cristales.

Desorción. Es el proceso inverso a la adsorción, es decir, el desprendimiento del adsorbato de la superficie de un sólido.

Difusión superficial. Proceso mediante el cual crecen las islas formadas durante el levantamiento de la reconstrucción. En él, los átomos se desprenden del borde de una isla y se “difunden” a lo largo y ancho de la terraza para unirse al borde de otra isla ó del escalón.

Dominio. Extensión superficial ó de volumen, que conserva ó mantiene alguna característica en común, por ejemplo, la misma estructura, ó dirección de la polarización magnética.

Epitaxial. Se refiere al crecimiento de un cristal sobre la cara cristalina de otro material de tal manera que ambos materiales tengan la misma orientación estructural.

Estructura conmensurable: Esta se da cuando los vectores que definen la red del adsorbato guardan una proporción de un número entero con respecto a los vectores de la red del sustrato. Cuando esta proporción es un número irracional se dice que es *inconmensurable*, y en términos físicos ésta es independiente de la red del sustrato.

fcc. Estructura cúbica centrada en la cara (*face cubic centered*). Una de las estructuras de empaquetamiento compacto.

Fisorción. Es el proceso de adsorción mediante el cual la estructura electrónica del átomo o molécula adsorbida permanece inalterada y cuyas fuerzas de interacción son de tipo fuerzas de van der Waals.

Flame annealing (Inglés). Tratamiento térmico por flama. Se utiliza para la preparación de la superficie antes de ser estudiada en STM.

Halógeno. Los halógenos son los elementos del grupo 17 de la tabla periódica, formado por: flúor, cloro, bromo, yodo y astato. La palabra proviene del griego y significa *formador de sales*. En forma natural se encuentran como moléculas diatómicas, X_2 .

hcp. Estructura hexagonal de empaquetamiento compacto (hexagonal close-packaging).

Islas monoatómicas. Cúmulo bidimensional de átomos ó moléculas cuya altura corresponde al de una sola capa.

LEED. Difracción de electrones de baja energía (*Low-energy electron diffraction*).

Metales nobles. Son un grupo de metales caracterizados por ser muy inertes químicamente. Los más conocidos son el oro, la plata, el cobre y el mercurio, pero también forman parte de este grupo el platino, el iridio, el rodio y el paladio.

Monocapa. Es una capa de empaquetamiento compacto de átomos o moléculas de un átomo de espesor, cuya densidad superficial es igual a la del sustrato. Para menores empaquetamientos, se utiliza alguna fracción de una monocapa.

Monocristal. Cristal que ha crecido homogéneamente en las diferentes orientaciones conservando su constante de red cristalina.

Nivel de Fermi. Es el nivel de estados electrónicos más alto ocupado por un sistema cuántico a temperatura cero.

On top ó atop (Inglés). Sitio atómico en el cual un átomo del adsorbato queda exactamente encima del átomo de la capa inferior del sustrato. Véase Fig. 47.

Patrones de *moiré*. Se define como un fenómeno óptico que se manifiesta como una ondulación bajo ciertas condiciones específicas. El “*moiré*” se forma cuando dos patrones con diferente periodicidad son sobrepuestos el uno sobre el otro, pero no de forma alineada (ver Fig. 42).

Pulido electroquímico. Es la remoción de material de la superficie por medio de la acción electrolítica.

Quimisorción. Es el proceso de adsorción en el cual la estructura electrónica, tanto del adsorbato como del sustrato, resultan fácilmente perturbadas. Este tipo de adsorción involucra la formación de enlaces covalentes o iónicos.

Reconstrucción. Se dice que una superficie se ha reconstruido cuando la última capa atómica de la superficie se ha arreglado de tal manera que se forma una estructura ordenada que difiere de la esperada por la simple terminación de la red cristalina de la fase del *bulto*. Es decir, que no tiene una celda unitaria (1×1).

Recubrimiento. Relación entre la cantidad de átomos del adsorbato y la cantidad de átomos del sustrato por celda unitaria. Se expresa como una fracción decimal de *monocapa* entre 0 y 1 y se representa por θ_X , donde X es el adsorbato.

Registro. Posición o alineación de un átomo con respecto al átomo o átomos de la capa inferior siguiente. Este puede ser “atop” (sobre un solo átomo), “bridge” (simetría dos), “three-fold” ó “four-fold” (simetría tres o simetría cuatro) respectivamente. Para más detalle ver apéndice A.

RHEED. Difracción de electrones de alta energía por reflexión (*Reflection high energy electron diffraction*).

STM. Microscopía (o microscopio) de barrido por efecto túnel (*scanning tunneling microscopy*).

Sustrato. Es el material que sirve de base sobre el cual se hacen los depósitos del adsorbato. En nuestro caso se utilizó Au(100) como sustrato.

Superficie. Es la última capa de un sólido que está expuesta a la atmósfera, o en el caso ideal al vacío. Los átomos y moléculas en esta capa tienen propiedades diferentes a los del interior del material, menos primeros vecinos (menor coordinación) y por lo tanto, tienden a formar enlaces sueltos.

TDS. Espectroscopía de desorción térmica (*termal desorption spectroscopy*).

Terraza. Extensión plana de átomos superficiales delimitada por la presencia de escalones.

UHV. Ultra alto vacío (ultra-high vacuum).

XPS. Espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X (*X-ray photoelectron spectroscopy*).

Yodo. Es el elemento químico de número atómico 53 situado en el grupo de los halógenos (grupo 17) de la tabla periódica. Su símbolo es I. Químicamente, el *yodo* es el halógeno menos reactivo y menos electronegativo.