

Centro de Investigacion Cientifica y de
Educacion Superior de Ensenada

CARACTERIZACION DE LA MICROESTRUCTURA
DE PELICULAS DELGADAS METALICAS POR
MICROSCOPIA ELECTRONICA DE
BARRIDO POR EFECTO TUNEL.

TESIS
DOCTORADO EN CIENCIAS

JOSE VALENZUELA BENAVIDES

ENSENADA, B. C. MEXICO. ABRIL DE 1995

QC
176
83
V35
Ej. 2

RESUMEN de la tesis de José Valenzuela Benavides presentada como requisito parcial para la obtención del grado de **DOCTOR en CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES**. Ensenada, Baja California, México. Abril de 1995.

CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE PELÍCULAS DELGADAS METÁLICAS
POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO POR EFECTO TÚNEL.

Se describen los estudios realizados por la técnica de Microscopía de Tunelamiento Electrónico de Barrido (STM) para la caracterización de películas delgadas metálicas. Primeramente se presenta una introducción sobre el microscopio de tunelamiento y su principio de operación, así como un breve repaso de las teorías que se han construido para explicar su funcionamiento y la obtención de resolución atómica.

El primer estudio efectuado es del sistema Au/mica, del cual se realizaron depósitos por evaporación a diferentes temperaturas del sustrato. Se comprobó la fuerte dependencia del tamaño de los cristalitas con la temperatura del sustrato. Del sistema Pt/grafito, se estudiaron películas evaporadas del orden de fracciones de monocapa y el efecto que tiene el horneado en la morfología de las mismas, no encontrándose efecto alguno en la distribución de tamaño de partículas, cuando menos para los espesores estudiados. Estos resultados son congruentes con el comportamiento esperado en películas delgadas y su dependencia con los diversos factores que intervienen en su crecimiento.

En estas películas, se detectaron en la superficie de grafito y alrededor de las partículas de Pt, lo que se conoce como superestructuras electrónicas. Se caracterizan por ser una modulación en la densidad de carga superficial con una periodicidad de $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ con respecto a la red del grafito y que decaen conforme aumenta la distancia al cúmulo. Para simular teóricamente estas estructuras, se presenta un modelo generalizado basado en la hipótesis de que se trata de un fenómeno de interferencia, sugerido originalmente por Mizes y Foster [Science, 244

(1989), 559] y simplificado por Shedd y Russell [Surf.Sci., 266 (1992),259]. Un resultado importante de este trabajo, es el poder simular superestructuras más complejas que han sido reportadas en la literatura, y proporcionar argumentos para afirmar que éstas se deben a un efecto puramente electrónico y no corresponden a una reconstrucción de la superficie.

Como trabajo complementario, se diseñaron y construyeron diversos equipos auxiliares de caracter electrónico y mecánico para la preparación de muestras, así como la programación requerida para la digitalización y procesamiento de imágenes del microscopio. Además, se inició la construcción (en proceso) de un microscopio de tunelamiento para ultra alto vacío.

ABSTRACT of the thesis of José Valenzuela Benavides submitted to **Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada**, in partial fulfillment of the requirements for the degree of **Doctor of Philosophy** with specialty in **Physics of Materials**. Ensenada, Baja California, México. April, 1995.

MICROSTRUCTURE CHARACTERIZATION OF THIN METALLIC FILMS BY
SCANNING TUNNELING MICROSCOPY.

Abstract approved by:

A B S T R A C T

Scanning Tunneling Microscopy (STM) studies of the microstructure of thin metallic films is presented. First, an introduction to the tunneling microscope and its principle of operation is described, together with a brief review of recent theories developed to explain the achievement of atomic resolution.

The first study concern the Au/mica system, of which several depositions at different substrate temperatures were made. A strong dependence of the crystallites size on the substrate temperature was observed. Of the Pt/graphite system, films with fraction of a monolayer were prepared to study the effect of annealing. No noticeable change was observed on the particle size distribution, at least for the thicknesses involved. These results are in general agreement with the expected behavior of thin films and their dependence on growth parameters.

On the graphite surface, particularly around Pt particles, electronic superstructures were detected. They are characterized as a modulation of the surface charge density with a $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ periodicity and rotated 30° with respect to the graphite lattice, and decay as the distance to the particle is increased.

In order to simulate these superstructures, a generalized model is presented, based on the hypothesis of an interference phenomenon originally proposed by Mizes and Foster [Science, **244** (1989), 559] and simplified by Shedd and Russell [Surf.Sci., **266** (1992), 259]. An important result of this work is that we can simulate many of the complex superstructures reported in the literature, and present arguments that the superstructures are only due to an electronic effect, and do not correspond to a surface reconstruction.

As complementary work, the design and construction of auxiliary equipment of electronic and mechanical nature was undertaken for sample preparation, as well as the necessary software for acquisition and processing of STM images. Moreover, the design and construction of an STM for ultra high vacuum studies was initiated.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN
SUPERIOR DE ENSENADA.

DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA.

CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE
PELÍCULAS DELGADAS METÁLICAS POR
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO POR EFECTO TÚNEL.

TESIS

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS
NECESARIOS PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

JOSÉ VALENZUELA BENAVIDES

ENSENADA, B.C., ABRIL DE 1995.

DEDICATORIA

Para Alma Georgina, por todo su amor y apoyo

A la pequeña Gina, por darnos tanta felicidad

A mis padres y hermanos.

A todos mis compañeros y amigos

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a todo el personal del Instituto de Física, Laboratorio de Ensenada y al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, por todo el apoyo ofrecido durante mis estudios y el desarrollo de este trabajo.

A mi asesor Dr. Leonardo Morales de la Garza, por ofrecerme siempre su ayuda, amistad y paciencia, y por darme todo lo que le solicitaba (casi todo).

Al comité de tesis, Dr. Leonel S. Cota A., Dr. Mario H. Farías S., Dr. Enrique Gómez T., Dr. Miquel Salmerón y Dr. Jesús M. Siqueiros B., por sus atinadas sugerencias y comentarios.

Al Sr. Gumesindo Vilchis H., Sr. Alejandro Tizado V. y a la Sra. Delia Rochín B., por el valioso soporte técnico que siempre estuvo disponible.

"La superficie fue inventada por el demonio"

Wolfgang Pauli.

CONTENIDO.

	<u>Página.</u>
I INTRODUCCIÓN	1
I.1 OBJETIVOS	6
II CONCEPTOS BÁSICOS	9
II.1 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DEL STM: EL EFECTO TÚNEL	9
II.2 TEORÍA DE MICROSCOPIA DE TUNELAMIENTO	13
II.2.1 CORRIENTE DE TUNELAMIENTO	16
II.3 INTERPRETACIÓN DE IMÁGENES	17
II.3.1 EL CASO DEL GRAFITO	21
III NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS	25
III.1 INTRODUCCIÓN	25
III.2 MODOS DE CRECIMIENTO	27
III.3 INFLUENCIA DE LOS DIFERENTES PARÁMETROS DURANTE EL CRECIMIENTO	31
IV INSTRUMENTACIÓN Y PROGRAMACIÓN	34
V APLICACIONES DEL STM EN EL ESTUDIO DE PELÍCULAS DELGADAS METÁLICAS. RESULTADOS	38
V.1 INTRODUCCIÓN	38
V.2 AU SOBRE MICA Y HOPG	39
V.3 PT SOBRE GRAFITO	45

CONTENIDO (CONTINUACIÓN).

	<u>Página.</u>
VI SUPERESTRUCTURAS ELECTRÓNICAS EN GRAFITO	58
VI.1 INTRODUCCIÓN	58
VI.2 MODELO DE MIZES Y FOSTER	61
VI.3 MODELO DE SHEDD Y RUSSELL	64
VII MODELO GENERALIZADO DE INTERFERENCIA ELECTRÓNICA	73
VII.1 SIMULACIONES	76
VIII CONCLUSIONES	90
VIII.1 TRABAJO A FUTURO	94
LITERATURA CITADA	96
APENDICE A: GENERADOR DE BARRIDO X-Y	101
APENDICE B: RESTADOR DE SEÑALES	107
APENDICE C: PORTASUSTRATOS MÚLTIPLE Y EVAPORADOR	113
APENDICE D: MICROSCOPIO STM PARA ULTRA ALTO VACÍO	116
APENDICE F: COMPENDIO DE PUBLICACIONES	121



LISTA DE FIGURAS.

<u>Figura.</u>		<u>Página.</u>
1	Diseño original del microscopio de barrido por tunelamiento [tomado de Binnig <i>et al.</i> , 1982].	2
2	Punta atómica del microscopio de tunelamiento separada una distancia d sobre la muestra.	3
3	Representación de un electrón encontrándose con una barrera de ancho d y altura V por arriba de la energía del electrón.	10
4	Esquema de dos metales A y B, separados por una barrera aislante. Se muestran los estados electrónicos ocupados y desocupados. En (a), no se aplica diferencia de potencial entre A y B, mientras que en (b), el voltaje aplicado a trasladado el nivel de Fermi de A por arriba de B, indicándose los electrones que pueden tunelar.	12
5	Modos de operación del STM: (a) modo de corriente constante; (b) modo de altura constante.	13
6	Densidad local de estados $\rho(\mathbf{r}, E_F)$ (LDOS) calculada para Au(111)(2x1) (izquierda) y (3x1) (derecha). Las posiciones de los núcleos se indican con círculos sólidos (en el plano). El centro de curvatura de la punta sigue la línea punteada [Tersoff y Hamann, 1985].	20
7	(a) Perspectiva de la red hexagonal del grafito con empaquetamiento ABABAB... con una distancia entre vecinos cercanos de 1.42Å. Los átomos se designan α o β en función de la presencia o ausencia de un átomo vecino directamente debajo, en la capa B. (b) Los átomos β no tienen tales vecinos, y se ha demostrado que son los que contribuyen a la corriente de tunelamiento en las imágenes de STM. (c) Esquema de bandas de energía para una monocapa de grafito [tomada de Painter y Ellis, 1970]. (d) imagen experimental tomada por la técnica de STM.	24

LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

<u>Figura.</u>		<u>Página.</u>
8	Representación esquemática de los tres modelos de crecimiento de películas delgadas [tomado de Kern, <i>et al.</i> , 1979].	28
9	Esquema del fenómeno de crecimiento de películas delgadas. Se identifican tres etapas: (b) nucleación, (c) etapa primitiva de crecimiento, (d) etapa final de crecimiento.	30
10	Variación esquemática del tamaño de grano en películas de metales puros como función de: (a) la temperatura del sustrato; (b) tasa de evaporación; (c) espesor de la película; y (d) temperatura de horneado después del depósito [tomado de Chopra, 1985].	32
11	Diagrama de bloques del sistema del microscopio de tunelamiento STM.	36
12	(a) $1800\text{Å} \times 1800\text{Å}$ de una superficie de Au ($d=250\text{Å}$) evaporado a temperatura ambiente sobre mica clivada en aire. (b) Histograma de distribución de diámetros con media= 140Å . (c) Área de $19\text{Å} \times 19\text{Å}$ probablemente de la cara Au(111) y (d) Área de $16\text{Å} \times 16\text{Å}$ probablemente de la cara Au(100). Parámetros de tunelamiento: $I=1\text{nA}$, $V=15\text{mV}$.	41
13	Superficie de $1800\text{Å} \times 1800\text{Å}$ de una película de Au de 1500Å de espesor evaporada sobre (a) mica y (b) grafito HOPG a 300°C . Parámetros de tunelamiento: $I=1\text{nA}$, $V=+15\text{mV}$ en (a) e $I=1\text{nA}$, $V=+30\text{mV}$ en (b).	42
14	Superficie de Au(111) de $1800\text{Å} \times 1800\text{Å}$ de área. Se observa el decaimiento de una isla monoatómica de aproximadamente 9150 átomos iniciales en (a), hasta quedar de 3200 átomos en (b), después de transcurrir 2 minutos. $I=1\text{nA}$, $V=+30\text{mV}$.	44
15	Imágenes de $1200\text{Å} \times 1200\text{Å}$ de (a) una zona de alta densidad de partículas pequeñas de Pt sobre HOPG; (b) zona de alta densidad de partículas grandes en la misma muestra (ambas $I=2\text{nA}$, $V=+20\text{mV}$).	46

LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

<u>Figura.</u>		<u>Página.</u>
16	Distribución de tamaño de partículas de Pt sobre HOPG para una muestra sin hornear (a) y para una muestra horneada a 335 °C por 8 horas en (b), de una película de aproximadamente 25% de una monocapa.	47
17	(a) Micrografía de microscopía de transmisión (TEM) mostrando el arreglo de partículas de Pt en los escalones y terrazas del grafito NGHPG. (b) micrografía de alta resolución (HRTEM) que muestra una partícula de Pt claramente facetada.	49
18	Composición de imágenes de partículas de Pt a lo largo de un escalón en HOPG. El rayado en las partículas parece indicar una inestabilidad en su posición, probablemente inducido por la presencia de la punta del microscopio. Nótese que este rayado no se presenta en las partículas sobre el escalón. La marca señala el escalón en la superficie del grafito.	51
19	En general, el núcleo se forma en la parte baja del escalón, y su crecimiento por difusión superficial puede ser simétrico como en (a) o en la parte baja como en (b), dependiendo de la simetría del potencial de difusión. (c) Decoración en la parte alta de un escalón de KCl(100) por cristalitos de Au y Pd [tomado de Métois <i>et al.</i> , 1978].	52
20	(a) Imagen de STM de 80Å×80Å de un cúmulo de Pt sobre HOPG (V=13mV, I=2nA). (b) Histograma de distancias Pt-Pt del cúmulo, con una distancia media de 2.58Å, menor que el valor del bulto de 2.77Å. (c) Imagen de 40Å×40Å de un monómero de Pt sobre HOPG (V=18mV, I=1.6nA).	54
21	(a) Probabilidad de adsorción (en porcentaje) para átomos de Pt sobre HOPG. (b) Esquema de la estructura hexagonal del grafito con diferentes posiciones atómicas y el sitio del agujero. La distancia de la red es 2.46Å [tomado de Müller <i>et al.</i> , 1991].	56

LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

<u>Figura.</u>		<u>Página.</u>
22	<p>Imágenes secuenciales de STM de $1800\text{Å} \times 1800\text{Å}$ de una partícula de Pt sobre HOPG que se mueve a lo largo del escalón durante el proceso de observación, una distancia aproximada de 640Å. Nótese la presencia de partículas más pequeñas. La marca indica un punto de referencia en la superficie. Tiempo transcurrido: 2 minutos. Parámetros de tunelamiento: $I=1\text{nA}$, $V=9\text{mV}$, $\Delta z=24\text{Å}$.</p>	57
23	<p>Imágenes secuenciales de varios cúmulos de Pt sobre HOPG durante el proceso de difusión superficial. (a), (d) y (e): $300\text{Å} \times 300\text{Å}$; (b), (c) y (f): $90\text{Å} \times 90\text{Å}$. Parámetros de tunelamiento: $V=10\text{mV}$, $I=3\text{nA}$. $\Delta z=5\text{Å}$.</p>	57
24	<p>Cadena lineal de átomos mostrando las funciones simétricas y antisimétricas para los vectores de Fermi permitidos.</p>	59
25	<p>Simulaciones de imágenes de STM para dos y tres adsorbatos sobre la superficie de grafito utilizando el modelo de "fuerte amarre" [tomado de Mizes y Foster, 1989].</p>	62
26	<p>Diagramas de imágenes de STM para el grafito normal (a) y dos superredes típicas en (b) y (c). Los puntos grandes corresponden a regiones de alta densidad electrónica. En (b), la distancia entre puntos de alta densidad es $\sqrt{3}$ veces la distancia normal d. La imagen en (c) es la inversa de (b) [tomadas de Shedd y Russell, 1992].</p>	65
27	<p>(a) Red hexagonal del grafito y su zona de Brillouin asociada. Las posiciones α y β se muestran con tamaños diferentes. (b) Los vectores de Fermi se extienden hacia las esquinas de la zona. Las líneas punteadas representan frentes de onda perpendiculares a las direcciones de propagación. (c) Las líneas gruesas representan frentes de onda con una misma fase. Posiciones de la red en fase con el sitio central se muestran con círculos negros. A lo largo de una fila β, cada tercer sitio de la red está en fase [tomada de Shedd y Russell, 1992].</p>	67

LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

<u>Figura.</u>		<u>Página.</u>
28	(a) Diagrama de las posiciones β para una región de $20\text{\AA}\times 20\text{\AA}$ de la red de grafito. (b) Imagen de la densidad electrónica calculada en función de la posición para electrones en la energía de Fermi [tomada de Shedd y Russell, 1992].	70
29	Comparación entre patrones de interferencia calculados con imágenes de STM. (a) Densidad electrónica calculada simulando interferencia constructiva doblando la amplitud del coeficiente de una componente de la función de onda, y (b) imagen experimental de la superficie de grafito cercana a un cúmulo de Au. (c) similar a (a), con un coeficiente igual a cero, simulando interferencia destructiva en una componente de la función de onda. (d) Imagen experimental de STM. Todas las regiones son de $20\text{\AA}\times 20\text{\AA}$ [tomada de Shedd y Russell, 1992].	72
30	Imagen experimental de STM de $40\text{\AA}\times 40\text{\AA}$ de un cúmulo de Pt sobre HOPG rodeado de una superestructura con diferentes patrones. Parámetros de tunelamiento: $V=20\text{mV}$, $I=2\text{nA}$.	76
31	(a) Comparación entre una superestructura observada por STM y (c) la imagen simulada. En (b) se muestra un modelo esquemático de las posiciones atómicas perturbadas (círculos negros) y los sitios no perturbados (círculos blancos) de la red del grafito. La separación entre filas, representada por la línea punteada en (b), es de 1.5 veces el parámetro de red del grafito. La imagen (b) corresponde a un área de $20\text{\AA}\times 20\text{\AA}$ [(a) y (b) tomadas de Xhie <i>et al.</i> , 1991].	77
32	(a) Superestructura observada por STM y su imagen simulada (c). En (b) se muestra un modelo esquemático de las posiciones atómicas. La separación entre filas, representadas por la línea punteada en (b), es de 1.5d. La imagen (b) corresponde a un área de $20\text{\AA}\times 20\text{\AA}$ [(a) y (b) tomadas de Xhie <i>et al.</i> , 1991].	79

LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

<u>Figura.</u>	<u>Página.</u>
33	(a) Superestructura con una orientación de 30° con respecto a la red del grafito. (b) Corte transversal a lo largo de la línea AB. los círculos negros indican las posiciones atómicas en los sitios β . La flecha indica el lugar donde se empiezan a fusionar dos picos. En (c), tenemos la imagen simulada en un área de $20\text{Å} \times 20\text{Å}$ [(a) y (b) tomadas de Xhie <i>et al.</i> , 1991].
34	(a) Superestructura hexagonal de panal con periodicidad de $\sqrt{3}d \times \sqrt{3}d - R30^\circ$. (b) Dos posibilidades de este tipo de patrones con intensidades diferentes. (c) Muestra la imagen simulada [(a) y (b) tomadas de Xhie <i>et al.</i> , 1991].
35	(a) Superestructura de hexágono relleno con periodicidad de $\sqrt{3}d \times \sqrt{3}d - R30^\circ$. (b) Modelo esquemático de las posiciones atómicas. (c) Imagen simulada [(a) y (b) tomadas de Xhie <i>et al.</i> , 1991].
36	(a) Imagen experimental con superestructuras en forma de donas alrededor de una partícula de Pt con su modelo esquemático (b). (c) Simulación calculada [(a) y (b) tomadas de Xhie <i>et al.</i> , 1991].
37	(a) Simulación de una superestructura variando la magnitud del coeficiente a_1 en el intervalo $-1 < a_1 < +1$. (b) Cortes transversales a lo largo de la línea A-B de la imagen (c) (curva inferior) y una superficie no perturbada de grafito (curva superior) a lo largo de los sitios β . Area de (a): $50\text{Å} \times 50\text{Å}$.
38	(a) Simulación de una superestructura con interferencia constructiva ($a_1=2$). (b) Cortes transversales a lo largo de la línea A-B de la imagen (a) (curva inferior) y de una superficie no perturbada de grafito (curva superior) a lo largo de los sitios β . Area representada: $20\text{Å} \times 20\text{Å}$.

LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

<u>Figura.</u>		<u>Página.</u>
39	(a) Simulación de una superestructura con interferencia destructiva ($a_1=0$). (b) Cortes transversales a lo largo de la línea A-B de la imagen (a) (curva inferior) y una superficie no perturbada de grafito (curva superior) a lo largo de los sitios β . Area representada: $20\text{\AA} \times 20\text{\AA}$.	89
A.1	Aspecto de la unidad terminado del generador de barrido X-Y.	102
A.2	Diagrama electrónico del generador de barrido X-Y.	104
A.3	Diagrama que muestra cuando se generan los pulsos de disparo para la adquisición de datos.	106
B.1	(a) Forma de onda típica de la señal topográfica z durante un barrido cuando la muestra tiene una inclinación en la dirección X. (b) Señal triangular tomada del electrodo X y ajustada para que tenga una fase inversa y de igual amplitud a la de (a). (c) Resultado de la sustracción de (a) y (b). Las flechas indican la dirección del barrido (arbitraria).	109
B.2	Circuito electrónico para la sustracción de un plano en STM.	110
B.3	Aspecto de la unidad terminada del restador de señales.	112
C.1	Construcción del portasustratos cuádruple con calefactor y termopar.	115
C.2	Construcción del evaporador de metales con cubierta de acero.	115
D.1	Microscopio de tunelamiento para ultra alto vacío (en construcción).	118
D.2	Corte transversal del motor piezoeléctrico "inchworm" que contiene el tubo piezoeléctrico de barrido.	118

LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

<u>Figura.</u>		<u>Página.</u>
D.3	Tubo piezoeléctrico de barrido con electrodos seccionados en ocho cuadrantes.	120
D.4	Manipulador para el intercambio de puntas <i>in situ</i> .	120

CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE PELÍCULAS DELGADAS METÁLICAS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO POR EFECTO TÚNEL.

I INTRODUCCIÓN.

En 1981, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer [Binnig *et al.*, 1982; Binnig y Rohrer, 1983] del laboratorio IBM en Zurich, inventaron lo que hoy se conoce como Microscopio de Barrido por Tunelamiento ("Scanning Tunneling Microscope: STM"), cinco años después recibieron el premio Nobel, junto con Ernst Ruska, quien ayudó a construir el primer microscopio electrónico. Desde el principio la comunidad científica estimó la importancia del nuevo microscopio.

Estos microscopios son fundamentalmente diferentes a los microscopios ópticos y electrónicos convencionales. Una simple analogía puede ayudarnos a visualizar la diferencia: supongamos que estamos en un cuarto oscuro y sabemos que hay una silla. Nos preguntamos, ¿cómo determinamos su forma?. Una manera de hacerlo es encender la luz un instante para que ilumine la silla y su reflejo forme una imagen en nuestro ojo. Esto es lo que hacen los microscopios ópticos y electrónicos, excepto que los segundos "iluminan" con electrones. Otra forma de averiguarlo es tocando la silla con nuestra mano en plena oscuridad, para sentir los diferentes contornos de la misma. De esta manera estamos usando una sonda (nuestra mano) para "ver" y medir que tan lejos está una superficie.

De la misma forma, la nueva clase de microscopios utilizan una sonda cerca de la superficie para medir algo (e.g. voltaje, campo

magnético, corriente, etc.) que revele la distancia entre la sonda y la superficie. Y así como movemos nuestra mano para sentir la superficie, la sonda puede moverse sobre la superficie en pequeños pasos (proceso conocido como barrido). En cada paso, se mide la distancia entre sonda y la superficie para formar una imagen de valles y crestas.

La clave importante en este avance tecnológico fue el desarrollo de un sistema que permite mover la sonda en pasos controlables, tan pequeños como el diámetro de un átomo. El sistema se basa en cristales piezoeléctricos, éstos son materiales que cambian su forma de una manera reproducible cuando se les aplica un campo eléctrico a través de ellos. Pueden expandirse, contraerse ó doblarse, lo que se traduce en un movimiento diminuto de la sonda. Un conjunto de tres cristales permiten mover la sonda en tres dimensiones.

El microscopio de tunelamiento que Binnig y Rohrer inventaron (ver figura 1), aprovecha el hecho de que a escala atómica, la superficie de un material no es una superficie lisa.

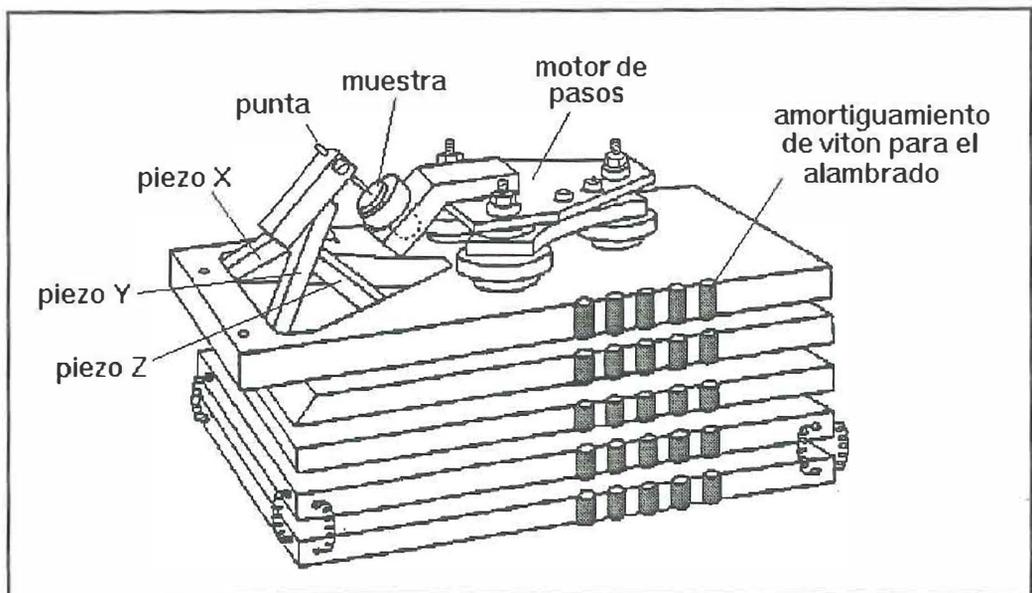


Figura 1. Diseño original del microscopio de barrido por tunelamiento [tomado de Binnig *et al.*, 1982].

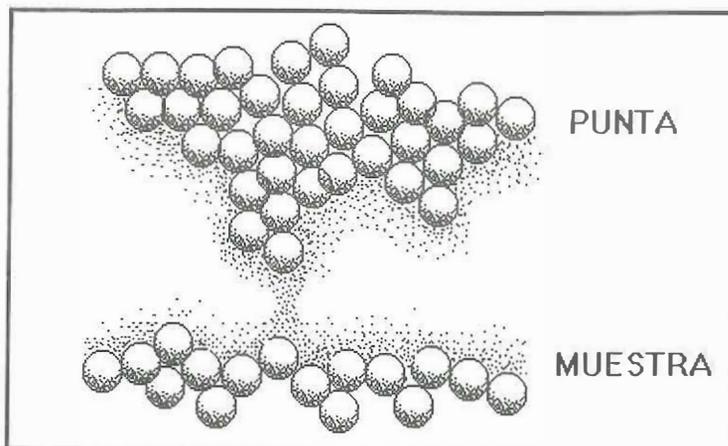


Figura 2. Punta atómica del microscopio de tunelamiento separada una distancia d sobre la muestra.

Como se muestra en la figura 2, los electrones que pertenecen a los átomos forman una especie de atmósfera, que al igual a la atmósfera terrestre, se hace menos densa conforme se aleja de la superficie.

Han aparecido diferentes versiones de microscopios de barrido y bajo diversos principios de operación. Algunos ejemplos son: microscopio de corriente iónica [Itaya y Tomita, 1988], microscopio acústico de barrido [Takata *et al.*, 1989], microscopio de capacitancia por barrido [Williams *et al.*, 1989], microscopio magnético de barrido [den Boef, 1989], cada uno de ellos con sus respectivas variantes.

Algunos instrumentos han salido del laboratorio para su comercialización. Alrededor de 20 compañías ya ofrecen sistemas completos del microscopio de tunelamiento. Una de ellas, Digital Instruments de Santa Barbara, ofrece el microscopio de fuerza atómica como aditamento al STM.

Una herramienta que permita ver átomos, de seguro tendrá un gran impacto en el mercado industrial. Pero los nuevos microscopio hacen más que permitir "ver" los átomos, nos permiten moverlos. A principios de 1990 unos investigadores de la IBM lograron "levantar" átomos de xenón y colocarlos en diferentes posiciones sobre una superficie de níquel. Lo primero que hicieron fue escribir las siglas "IBM" con letras de cinco átomos de alto. El letrero tenía una longitud de 26×10^{-10} cm [Eigler y Schweizer, 1990].

Esto es un ejemplo de lo que se le ha empezado a llamar nano-ingeniería: el proceso de manipular materiales a nivel de átomo por átomo, estando el microscopio de barrido en el centro de esta revolución nanoingenieril [Chang *et al.*, 1988].

Dentro de la investigación pura, el STM ha tenido muchas aplicaciones. Se han reportado cientos de trabajos sobre metales, semiconductores, superconductores y materiales orgánicos, como reconstrucción de una superficie, quimisorción de átomos sobre una superficie activa [Lang, 1985], determinación de brechas de energía en superconductores (utilizando microscopios para baja temperatura) [Gallagher *et al.*, 1988] y semiconductores, estudio de la morfología (observación de escalones, fallas, fronteras de grano, etc.) y crecimiento de películas metálicas evaporadas sobre substratos a

diferentes temperaturas [Morita *et al.*, 1987], observación de conglomerados atómicos, determinación de la estructura electrónica superficial y estados electrónicos locales en el espacio real para semiconductores [Feenstra *et al.*, 1986], modificación de una superficie por adsorbatos, nucleación de metales [Abraham *et al.*, 1986] y procesos de corrosión [Sonnenfeld y Schardt, 1986].

Una demostración impresionante del uso del STM fue la detección del fenómeno de interferencia entre ondas electrónicas superficiales dada a conocer por un grupo de investigadores del laboratorio de Almaden Research Center de la IBM en California [Crommie *et al.*, 1993]. Utilizando la punta del STM pudieron acomodar 48 átomos de Fe sobre una superficie de Cu(111) a una temperatura de 4K, formando un círculo o corral de aproximadamente 143Å de diámetro. Las ondas circulares o rizados detectados por el STM dentro del corral corresponden a la densidad local de estados para los electrones "atrapados" en la caja circular. Esencialmente confinaron los electrones y observaron cómo "resolvieron" la ecuación de Schrödinger en ese ambiente particular.

También se han reportado problemas relacionados con el proceso de observación, e.g.: efectos del perfil de la aguja sobre la imagen registrada [Kuk y Silverman, 1986], tamaño aparente de un átomo como función del voltaje de polarización [Lang, 1987], fuerzas interatómicas entre aguja y muestra, dando lugar a corrugaciones gigantes en el grafito [Durig *et al.*, 1986; Soler *et al.*, 1986], fricción a escala atómica [Mate *et al.*, 1987], procesamiento de imágenes y teorías del principio de funcionamiento del microscopio de tunelamiento [Tersoff y Hamann, 1983].

Recientemente se ha despertado interés por las superestructuras

observadas en la superficie de grafito [Albrecht *et al.*, 1988]. Estas modulaciones de la densidad electrónica local se han observado superpuestas a la red del grafito cercanas a cúmulos o adsorbatos, fronteras de grano y defectos ocasionados por bombardeo iónico [Shedd y Russell, 1991].

Mizes y Foster [Mizes y Foster, 1989] sugieren que los cambios en la densidad de carga cerca de un adsorbato (u otro defecto) se deben a la interferencia entre la función de onda normal y las ondas dispersadas por el defecto.

Las perturbaciones observadas por STM presentan geometrías muy variadas. Xhie *et al.* [1991] reportan hasta diez superestructuras diferentes encontradas alrededor de cúmulos de Pt evaporados sobre un substrato de grafito altamente orientado (HOPG). Los mismos autores descartan la posibilidad de que estas superestructuras sean artificios generados por puntas múltiples del microscopio o por una reconstrucción de la superficie.

Por otro lado, Shedd y Russell [1992] introducen un modelo sencillo que puede explicar las superestructuras más comúnmente observadas en STM.

1.1 OBJETIVOS.

Un objetivo "necesario" del trabajo de tesis fue el de mejorar el microscopio de tunelamiento en lo que respecta a la visualización de sus imágenes y su procesamiento. Hoy en día no es posible hacer una

investigación sería usando un STM y visualizar imágenes en un osciloscopio de almacenamiento en pantalla como en los viejos tiempos, simplemente porque se pierde mucha información. Por esto, se propone el diseño y construcción de la instrumentación auxiliar necesaria para lograr este objetivo, así como el desarrollo de la programación computacional para el procesamiento de las imágenes.

Una vez que se logre el objetivo anterior, se propone estudiar películas delgadas metálicas sobre diferentes sustratos y diferentes condiciones de evaporación. Principalmente la etapa inicial de crecimiento, donde el microscopio de tunelamiento tiene una ventaja especial sobre otras técnicas debido a su alta resolución lateral y vertical. Parte de los resultados reportados en este trabajo de películas delgadas de Au y Pt sobre sustratos como mica y grafito tipo HOPG ya han sido reportados en la literatura desde hace varios años, por lo que han adquirido un carácter como de "estudios de prueba" para el microscopio con que contamos para conocer la calidad de la información que podemos obtener y qué se puede hacer con él.

Otro objetivo de este trabajo de tesis y probablemente el más relevante, lo constituye el estudio de las superestructuras electrónicas observadas en la superficie de grafito alrededor de defectos y adsorbatos. Se presentarán imágenes experimentales de las superestructuras y la generalización de un modelo sencillo de interferencia que puede simular la gran variedad de estructuras periódicas reportadas en la literatura.

Aunque el título del trabajo no refleja la importancia de lo anterior, la razón puede estar en que la detección de las

superestructuras fue inicialmente un resultado secundario dentro del estudio general de la microestructura de películas delgadas.

En el Capítulo II se presenta una descripción breve del efecto túnel y de la teoría de microscopía de tunelamiento. Para introducir al lector a la técnica de microscopía de tunelaje, se explica la interpretación correcta de imágenes de grafito obtenidas por STM.

En el Capítulo III se introduce al lector a los procesos de nucleación y crecimiento de películas delgadas, antes de entrar propiamente a los experimentos realizados y resultados obtenidos con películas delgadas metálicas de Au y Pt sobre sustratos de mica y grafito (Capítulo V).

El Capítulo IV describe la instrumentación y la programación que se desarrolló para poder llevar a cabo los diferentes estudios que aquí se presentan.

El fenómeno de superestructuras electrónicas en la superficie del grafito se presenta en el Capítulo VI, así como los modelos que se proponen para describirlas. En el Capítulo VII se propone un modelo más general al de Shedd y Russell, encontrándose que pueden reproducirse la mayoría de las perturbaciones periódicas reportadas por Xhie *et al.*, con sólo redefinir las funciones de onda de los electrones involucradas en la superficie del grafito.

Finalmente las conclusiones y trabajo a futuro se discute en el Capítulo VIII.

II CONCEPTOS BÁSICOS.

II.1 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DEL STM: EL EFECTO TÚNEL.

Un material aislante puede distinguirse de un conductor por su incapacidad de conducir una corriente eléctrica, *i.e.*, de permitir el transporte de electrones. Sin embargo, si el aislante se hace muy delgado esta simple distinción se hace más obscura. Por ejemplo, si dos alambres de cobre se acercan uno al otro en el vacío, no debería circular corriente alguna a través del vacío, que es un aislante, hasta que los alambres se toquen entre sí; pero cuando este experimento se lleva a cabo, se observa una pequeña corriente cuando los alambres están separados unos 50\AA , y esta corriente crece rápidamente conforme se disminuye la separación. El fenómeno de conducción de corriente a través de un aislante delgado, donde no es de esperarse una conducción, se conoce como efecto túnel de electrones.

El concepto de tunelamiento es más general que este ejemplo y se aplica a todos los objetos que se encuentren con una barrera, como una pelota que se tira contra una pared. El efecto tiene sus raíces en la mecánica cuántica y empezó a emplearse con éxito en los años veintes y treintas para explicar varios fenómenos.

Para tener una idea de qué tan pequeño es el efecto, consideremos un electrón acercándose a un aislante que presenta una barrera de potencial de altura $V(\text{eV})$ a su movimiento y un espesor $d(\text{\AA})$, como se representa esquemáticamente en la figura 3. La parte alta de la barrera es la energía a la cual los electrones pueden moverse libremente a través del

aislante. Los electrones que se acerquen a la barrera con una energía menor de V (eV) siempre rebotarán cuantas veces se intente hacerlo, si lo consideramos en términos clásicos. Pero, en el lenguaje de la mecánica cuántica, la naturaleza ondulatoria del electrón no termina abruptamente en el aislante, sino que decae a lo largo de la barrera, y si la barrera es lo suficientemente delgada, no desaparece totalmente aún del otro lado.

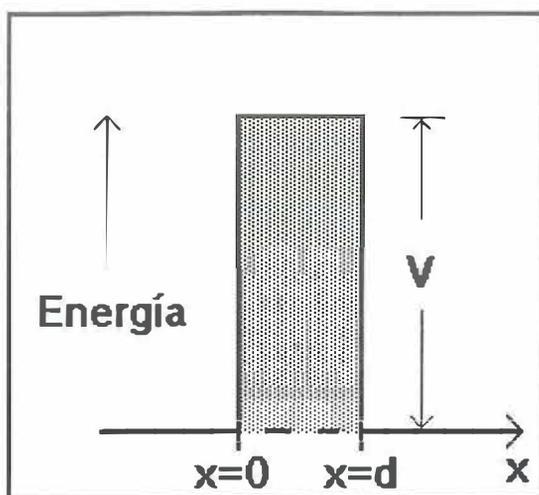


Figura 3. Representación de un electrón encontrándose con una barrera de ancho d y altura V arriba de la energía del electrón.

Así, el electrón tiene posibilidad de aparecer del otro lado. A esta posibilidad se le conoce como probabilidad de tunelamiento del electrón a través de una barrera, que puede escribirse aproximadamente como $P = \exp(-dV^{1/2})$, con d en \AA y V en eV. Típicamente V es de 2eV, entonces P es 10^{-62} cuando d es 100 \AA , $P=10^{-18}$ cuando d es 30 \AA , y $P=10^{-6}$ cuando d se reduce a 10 \AA , ésto es, uno en un millón cuando el aislante tiene espesor de algunas capas de átomos (el espaciamiento entre átomos en un cristal es del orden de 3 \AA). Con una probabilidad tan pequeña para

un electrón, es sorprendente que el efecto túnel pueda observarse, pero si reemplazamos ese electrón por un metal con muchos electrones (alrededor de 10^{23} por centímetro cúbico del metal) constantemente tratando de tunelar, entonces podemos detectar una corriente.

Por ejemplo, en la figura 4a se muestra la misma barrera, pero ahora los metales A y B tienen una cierta densidad de estados, que se grafica horizontalmente contra la energía en el eje vertical. Los electrones de A y B ocupan los niveles más bajos de energía, que están llenos hasta la energía de Fermi. Cuando no se aplica voltaje entre A y B, los niveles de Fermi de A y B están alineados, como se muestra en la figura 2a. Si por medio de un circuito externo, conectamos una batería entre A y B, entonces el nivel de Fermi de A sube relativamente al de B. La diferencia entre los dos niveles viene siendo igual a la diferencia de potencial aplicado por la batería, como se muestra en la figura 4b. El resultado es que algunos electrones de A se encuentran frente a estados electrónicos desocupados de B. Estos electrones, indicados en la figura 4b, tienen una probabilidad P de pasar, por efecto túnel, hacia B. Por lo tanto, tendremos una corriente de tunelamiento a través del aislante, que es el efecto neto de muchos electrones tratando de atravesar, cada uno con una probabilidad diminuta de lograrlo. Cuando se acerca la sonda del microscopio (que es un alambre fino de platino/iridio o tungsteno terminado en punta) a la superficie, la atmósfera electrónica de la punta se traslapa con la atmósfera de la superficie, creando una especie de brecha por la cual los electrones pueden "tunelar" de una atmósfera a otra. Estos electrones constituyen una corriente eléctrica medible.

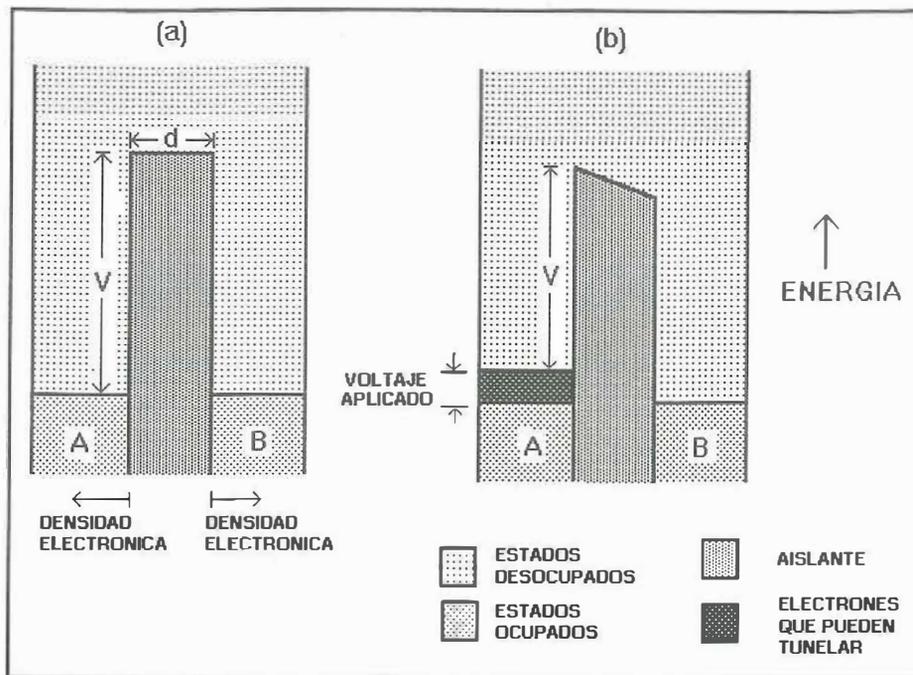


Figura 4. Esquema de dos metales A y B separados por una barrera aislante. Se muestran los estados electrónicos ocupados y vacíos. En (a) no se aplica diferencia de potencial entre A y B, mientras que en (b), el voltaje aplicado a trasladado el nivel de Fermi de A arriba de B, indicándose los electrones que pueden tunelar.

Conforme la sonda es barrida sobre la superficie en líneas rectas, la corriente sube y baja. Directamente sobre los átomos la corriente es alta, y entre ellos la corriente es baja. Alimentando las mediciones de corriente a una pantalla de rayos catódicos o una computadora, podemos formar una imagen en donde los átomos sobresalen de la superficie (ver figura 5).

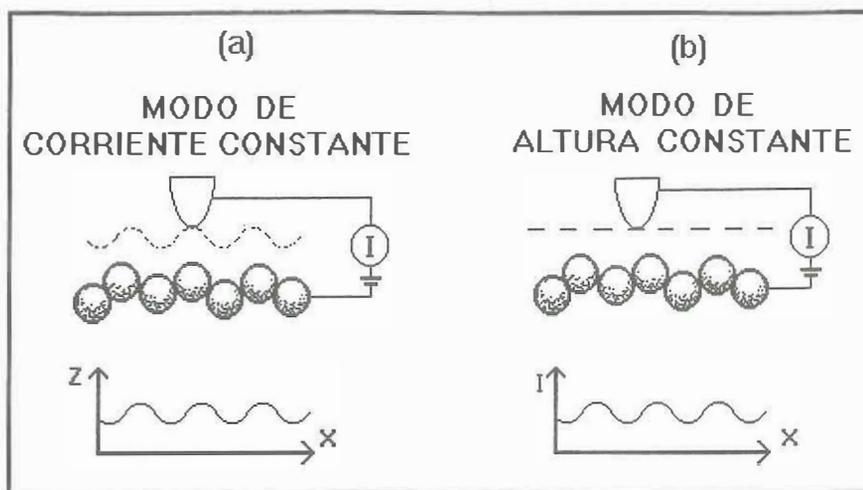


Figura 5. Modos de operación del STM: a) modo de corriente constante; b) modo de altura constante.

11.2 TEORÍA DE MICROSCOPIA DE TUNELAMIENTO.

Uno de los muchos atractivos del STM es que proporciona imágenes que aparentemente son una simple topografía de la superficie. Esta visión, aunque un poco ingenua, es adecuada en muchos casos. Sin embargo, con la obtención de resolución atómica se estableció que era necesario un mejor entendimiento microscópico del STM.

A continuación se describe el trabajo teórico desarrollado para explicar el STM, enfatizando aquellos aspectos de la teoría que se relacionan directamente con la interpretación de imágenes experimentales.

Los primeros análisis de la corriente de tunelamiento y de las imágenes de STM se basaron en una analogía con el problema uni-dimensional de tunelamiento [Yariv, 1982; Hansma y Tersoff, 1987].

Consideremos de nuevo el esquema de la figura 3, con una partícula que incide por el lado izquierdo. La solución a la ecuación de Schrödinger para una barrera de altura V y ancho d , para el caso cuando $E < V$, debe cumplir:

$$u_E(x) = \begin{cases} e^{ikx} + A e^{-ikx} & (x < 0) \\ B e^{-\kappa x} + C e^{\kappa x} & (0 < x < d) \\ D e^{ik(x-d)} & (x > d) \end{cases} \quad (1)$$

$$k = \sqrt{2mE} / \hbar, \quad \kappa = \sqrt{2m(V-E)} / \hbar \quad (2)$$

siendo m la masa del electrón y \hbar la constante de Planck. En (1) tomamos la onda incidente como $\exp(ikx)$ con amplitud unitaria. La onda $A\exp(-ikx)$ corresponde a una onda reflejada. Para $x > d$, $u_E(x)$ tiene la forma de una onda viajando hacia la derecha, representando la onda transmitida a través de la barrera. Imponiendo condiciones de continuidad a $u_E(x)$ y $u'_E(x)$ 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 $T(E < V)$ está dada por:

$$T(E < V) \equiv |D|^2 \quad (3)$$

En el límite de una probabilidad pequeña de tunelamiento, $[2m(V-E)]^{1/2}(d/\hbar) \gg 1$, la expresión para (3) puede aproximarse como:

$$T(E) \cong K \exp \left(- \sqrt{\frac{8m(V-E)}{\hbar^2}} d \right) \quad (4)$$

en el caso de tunelamiento hacia el vacío, el factor $(V-E)$ está relacionado con la función de trabajo del material ϕ , y como la corriente de tunelamiento I es proporcional a la probabilidad de transmisión, podemos reescribir (4) como:

$$I \propto \exp(-2\sqrt{2m\phi/\hbar} d) = \exp(-2kd) \quad (5)$$

$$k = \sqrt{2m\phi} / \hbar$$

para una función de trabajo típica de 4eV, $k=1.0\text{\AA}^{-1}$, la corriente decrece un orden de magnitud cuando la separación d aumenta por 1Å. Si la corriente se mantiene a un nivel con variaciones dentro de un 2%, por ejemplo, entonces la separación d tendrá variaciones dentro de un 0.01%. Este hecho es la base para interpretar las imágenes como un simple contorno de la superficie.

Desafortunadamente, esta visión simplista falla cuando la microscopía de STM se vuelve interesante. Cuando una punta atómicamente afilada se barre sobre un plano de átomos en modo de corriente constante, proporcionando una imagen con resolución de subangstroms, no queda claro cuál es la distancia que toma el papel de d , en la ecuación (5). Además, como el fenómeno de tunelamiento involucra estados en el nivel de Fermi, los cuales pueden tener una estructura espacial compleja, debemos esperar que la estructura electrónica de la punta y la superficie participen de una manera compleja. Es por esto que muchos investigadores han considerado un tratamiento tridimensional completo al problema de tunelamiento [Lang, 1985; Lang, 1986; García *et al.*, 1983; Stoll *et al.*, 1984].

II.2.1 CORRIENTE DE TUNELAMIENTO.

Para las separaciones de interés en STM, del orden de 4Å o más, la interacción entre punta y superficie es extremadamente débil. Por lo tanto es natural calcular la corriente de tunelamiento con teoría de perturbación de primer orden, que es esencialmente exacta en este caso. A bajas temperaturas, la corriente es [Bardeen, 1961]:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_{\mu}) [1 - f(E_{\nu} + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \quad (6)$$

donde $M_{\mu\nu}$ es el elemento de la matriz de tunelamiento $f(E)$ es la función de Fermi, V es el voltaje a través de la barrera, y E_{μ} es la energía del estado μ , donde μ y ν varían sobre todos los estados de la punta y la superficie, respectivamente.

Bardeen [1961] demostró que el elemento de matriz $M_{\mu\nu}$ puede reescribirse de una manera más conveniente, que requiere conocimiento sólo de las funciones de onda de los dos electrodos en forma separada [Bardeen, 1961]. Específicamente:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{S} \cdot (\Psi_{\mu}^* \nabla \Psi_{\nu} - \Psi_{\nu} \nabla \Psi_{\mu}^*) \quad (7)$$

donde Ψ_{ν} es la función de onda y la integral es sobre cualquier plano en la región de la barrera. La cantidad en paréntesis es el operador de corriente. En principio, las ecuaciones (6) y (7) es todo lo que se necesita para calcular la corriente y, por lo tanto, la imagen de STM.

11.3 INTERPRETACIÓN DE IMÁGENES.

La teoría de tunelamiento no hace distinción alguna entre la superficie y la punta. Sin embargo, en STM, esta distinción es crucial. Idealmente, uno quisiera relacionar la imagen de STM directamente con una

propiedad de la superficie, mientras que en cualquier análisis exacto la corriente involucra una convolución complicada de los estados de la superficie y la punta.

Tersoff y Hamann [1985; Tersoff, 1986] observaron que las propiedades de la punta pueden extraerse del problema considerando un modelo particular para la punta, *i.e.*: el microscopio de tunelamiento ideal tendría la mejor resolución posible, y mediría una propiedad intrínseca de la superficie no perturbada, en lugar de una propiedad conjunta de la punta-superficie. Estas metas pueden lograrse mejor con una punta cuyo potencial y función de onda estén arbitrariamente localizados. En ese caso y en el límite de bajos voltajes, la conductancia de tunelamiento es [Tersoff y Hamann, 1985]:

$$\sigma \propto \rho(\mathbf{r}_t, E_F) \quad (8)$$

donde \mathbf{r}_t es la posición de la punta, E_F es la energía de Fermi, y

$$\rho(\mathbf{r}, E) \equiv \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\mathbf{r})|^2 \delta(E_{\nu} - E) \quad (9)$$

es la densidad local de estados de la superficie (LDOS) en el punto \mathbf{r} y con energía E (se habla de conductancia en lugar de corriente porque la primera se vuelve independiente del voltaje en el límite de un bajo voltaje).

En este límite entonces, la imagen de STM tiene una interpretación

directa. La corriente es proporcional a la LDOS de la superficie a la E_F en la posición de la punta. En otras palabras, la trayectoria de la punta registra un contorno de LDOS con nivel de Fermi constante de la superficie. Tersoff y Hamann demostraron que este resultado puede extenderse a una punta de tamaño arbitrario, siempre y cuando las funciones de onda de la punta a la E_F puedan aproximarse por una función de onda tipo s y el vector de posición r_t se tome como el centro de curvatura de la función de onda de la punta.

Por lo tanto, la ecuación (8) seguramente es adecuada cuando la punta del microscopio es un sólo átomo y probablemente también lo sea para un pequeño cúmulo de átomos, siempre que el centro efectivo se tome correctamente.

De hecho, la precisión de (8) ha sido confirmada por Lang [Lang, 1986] para una punta atómica, quien realizó cálculos exactos utilizando las funciones de onda reales para la punta y la superficie.

Relacionando la imagen con una propiedad de la superficie únicamente, es posible calcular imágenes de STM de superficies reales. Como ejemplo, los resultados para Au(110) se muestran en la figura 6. Suponiendo un radio efectivo de 9Å , entonces el centro de curvatura de la punta se espera que siga el contorno de la línea punteada. Con estas suposiciones, las amplitudes calculadas para la corrugación en las dos superficies concuerdan cuantitativamente con el experimento [Binnig et al, 1983], así como la separación d .

Aunque la teoría de microscopía de tunelamiento de J.Tersoff y D.R.Hamann demuestra que la punta sigue el contorno de la densidad local de estados en la superficie para una geometría de la punta dada (e.g.

para un radio $R=9\text{\AA}$ y una distancia punta-muestra de 15\AA a bajo voltaje), la teoría falla al tratar de explicar la resolución atómica observada experimentalmente para diferentes metales porque modela la punta como un *continuo macroscópico*.

Aquí entra la teoría de C. Julian Chen [Chen, 1990] sobre el origen de la resolución atómica en superficies metálicas observadas por STM.

Chen toma en cuenta la verdadera función de onda de la punta, al considerar que las imágenes experimentales con resolución atómica de

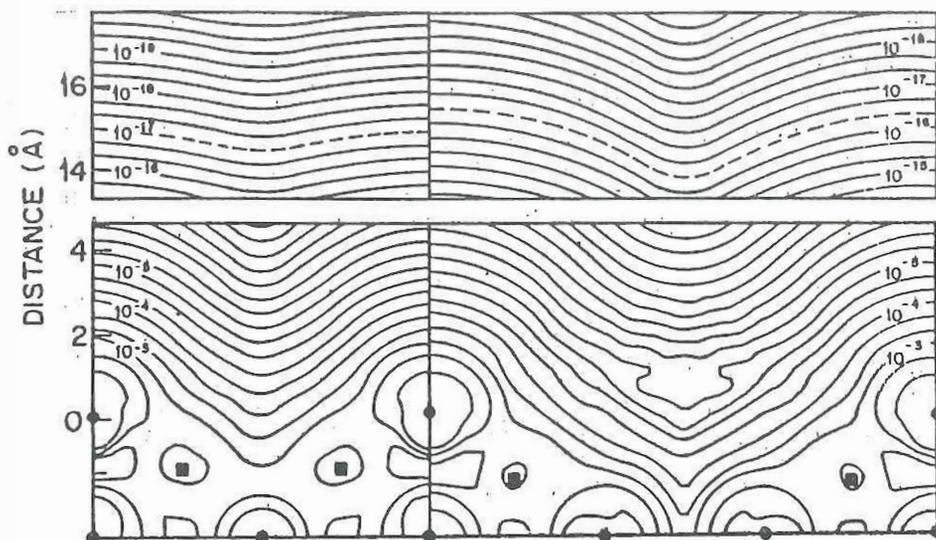


Figura 6. Densidad local de estados $\rho(r, EF)$ calculada para Au(110) (2x1) (izquierda) y (3x1) (derecha). Las posiciones de los núcleos se indican con círculos sólidos (en el plano) y cuadros (fuera del plano). El centro de curvatura de la punta sigue la línea punteada [Tersoff y Hamann, 1985].

metales con empaquetamiento compacto fueron tomadas con puntas de W [Hallmark *et al.*, 1987; Wöll *et al.*, 1989; Wintterlin *et al.*, 1989; Lippel *et al.*, 1989]. Este elemento tiene orbitales tipo d en su exterior y una alta tendencia en formar ligaduras d_z^2 ("dangling bonds") altamente localizadas en su superficie.

Cálculos [Ohnishi y Tsukuda, 1989] demuestran que en el ápice de un cúmulo de W_4 y W_5 hay un estado d_z^2 localizado cerca del nivel de Fermi. Por lo tanto, es razonable suponer la existencia de tales estados en las puntas de tungsteno. Metales como Pt e Ir, comúnmente utilizados como puntas en STM, también son metales con orbitales d .

La teoría de Chen demuestra que utilizando puntas con estados bien localizados (como p_z y d_z^2), éstas siguen un contorno determinado por las derivadas de las funciones de onda de la superficie, que exhiben mayor corrugación que el contorno de la LDOS en el nivel de Fermi, explicando así, la resolución atómica experimental.

II.3.1 EL CASO DEL GRAFITO.

El grafito es un material muy utilizado en microscopía de tunelamiento por las siguientes razones:

a) Es un material prácticamente inerte y puede observarse en condiciones ambientales sin problemas de contaminación en la superficie.

b) Por lo anterior, es fácil obtener resolución atómica que a la vez lo hace un excelente patrón de calibración.

Aunque el grafito (especialmente el tipo altamente orientado o HOPG) es un material muy conocido, es necesario aclarar ciertas características de la imágenes observadas por STM para su correcta interpretación.

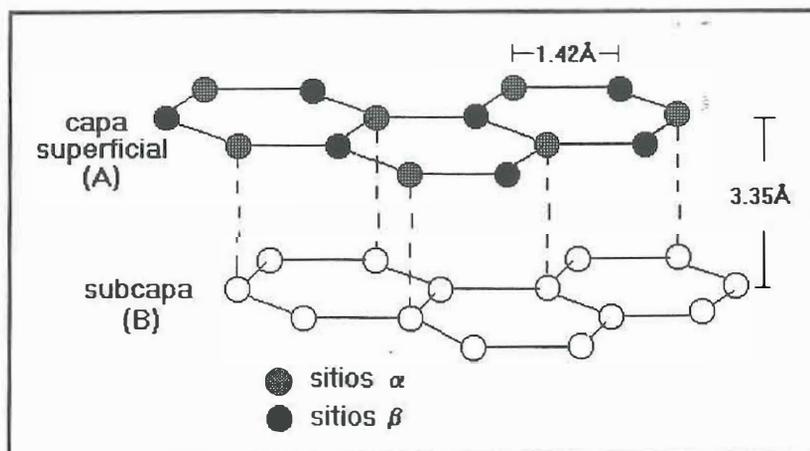
El grafito tiene una red tipo hexagonal (de panal) cuya distancia entre vecinos cercanos es de 1.42\AA , con empaquetamiento tipo ABABAB..., y una distancia interplanar de 3.35\AA , como se muestra en la figura 7(a) y (b). Existen cuatro electrones de valencia por átomo de carbón. Puede pensarse en tres de ellos con enlaces químicos del tipo covalente sp_2 en una misma capa y orientados hacia los átomos de vecinos cercanos, con una energía de amarre de $\cong 10\text{eV}$. El cuarto electrón se encuentra en un orbital p perpendicular a la superficie (orbital p_z), con una energía de acoplamiento con otros orbitales p_z del orden de 3eV . Los planos están ligados entre sí a través de una interacción débil tipo van der Waals con 0.3eV de energía de interacción.

Debido a esta anisotropía, muchas de las propiedades del grafito son calculadas considerando sólo una monocapa, tratando a las otras capas como perturbaciones (si se desea).

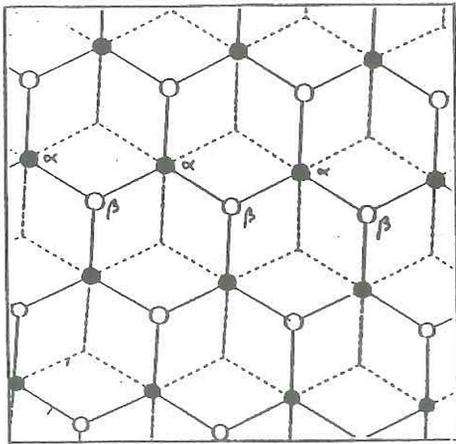
Painter y Ellis [1970] realizaron cálculos *ab initio* de bandas de energía para una monocapa de grafito, los resultados se muestran en la figura 7(c). Las líneas delgadas son las bandas que se originan de los orbitales híbridos sp_2 (bandas σ), mientras que las líneas gruesas son originadas por los orbitales p_z (bandas π). Se puede observar que hay ocho bandas, cuatro de enlace y cuatro de antienlace. Las cuatro bandas inferiores están llenas por los cuatro electrones de valencia, así que la energía de Fermi se encuentra entre dos bandas π , indicada por la línea punteada. También observamos que la superficie de Fermi se ha colapsado

en un solo punto en la esquina de la zona de Brillouin. Tersoff ha demostrado que en este caso la imagen de STM está dominada por una sola función de onda [Tersoff, 1986].

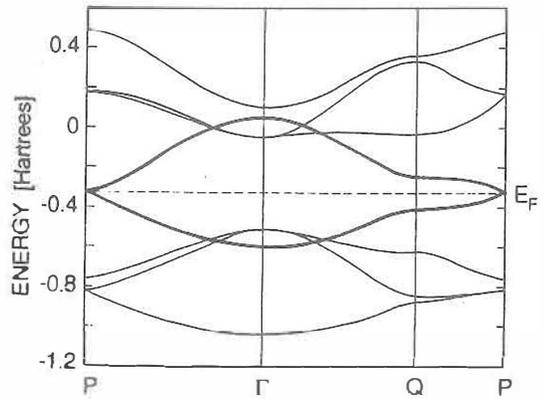
Cuando agregamos una segunda capa, ésta se acopla a la primera a través de los átomos α . La energía de la función de onda ψ_β correspondiente a los átomos β no será afectada porque sus coeficientes son distintos de cero sólo en las posiciones β . Sin embargo, ψ_α interaccionará con su contraparte en la capa inferior formando un estado de enlace y de antienlace. Estos estados ya no se encuentran en la energía de Fermi y por lo tanto no habrá tunelamiento hacia ellos. El STM entonces visualizará sólo a ψ_β . Esto explica la no equivalencia de los sitios α y β en la imágenes de STM. Esta distinción fue hecha por primera vez por Batra *et al.*, [1987] y también discutida por Tománek *et al.*, [1987].



(a)



(b)



(c)

(d)



Figura 7. (a) Perspectiva de la red hexagonal del grafito con empaquetamiento ABABAB... con una distancia entre vecinos cercanos de 1.42\AA . Los átomos se designan α ó β en función de la presencia o ausencia de un átomo vecino directamente debajo en la capa B. (b) Los átomos β no tienen tales vecinos, y se ha demostrado que son los que contribuyen a la corriente de tunelamiento en las imágenes de STM. (c) Esquema de bandas de energía para una monocapa de grafito. (d) Imagen experimental tomada por la técnica de STM [(c) tomada de Painter y Ellis, 1970]

III NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS.

III.1 INTRODUCCIÓN.

Generalmente, los cúmulos tridimensionales (aglomeración de átomos mayores a una monocapa) y las islas bidimensionales son termodinámicamente más favorables que las películas delgadas uniformes o que una distribución aleatoria de átomos, o sea, la energía del sistema es menor con la formación de cúmulos. Tales configuraciones influyen en la interpretación de casi todos los experimentos en ciencias de superficies y son de gran relevancia en la calidad de muchas heteroestructuras crecidas por la técnica de películas delgadas.

La presencia de cúmulos e islas comunmente se determina después de un experimento de superficie usando técnicas microscópicas. Sin embargo, la dinámica de formación y crecimiento de cúmulos es complicada, contando sólo con un limitado entendimiento cuantitativo de estos procesos.

Las películas delgadas se preparan comúnmente por condensación de átomos en la fase de vapor del material. En las primeras etapas de crecimiento, tiene lugar una condensación atomística en forma de núcleos tridimensionales que crecen para formar una película continua por un proceso controlado por difusión.

El átomo que choca con la superficie durante la condensación de la fase de vapor del material, es atraído hacia ella por un dipolo instantáneo de los átomos de la superficie. Como resultado, el átomo pierde la componente de la velocidad normal a la superficie en un tiempo

corto, siempre que la velocidad de incidencia no sea muy alta. El átomo vaporizado es entonces fisiadsorbido y puede moverse sobre la superficie brincando de un pozo de potencial a otro debido a una energía térmica de activación de la superficie o por su propia energía cinética. Si no es adsorbido, el átomo puede reevaporarse o desorberse a la fase de vapor. Por lo tanto, la condensación es el resultado neto de un equilibrio dinámico entre los procesos de adsorción y desorción.

La probabilidad de que un átomo incidente sea incorporado al sustrato o superficie se conoce como coeficiente de condensación ("sticking coefficient"), ya que es una medida del cociente de la cantidad de material condensado a la cantidad de material incidente.

Un modelo sencillo de un átomo que incide sobre una red unidimensional de átomos muestra que, para masas casi iguales del átomo incidente y de la red, se debe obtener un coeficiente de condensación unitario para energías cinéticas hasta 25 veces mayores que la energía de desorción Q_{des} . Como la energía de desorción para vapor metálico que incide en una superficie metálica es del orden de 1 a 4eV, los átomos incidentes pueden tener un energía térmica equivalente a millones de grados y aún lograr ser adsorbidos. La captura de átomos incidentes es menos completa para una red tridimensional, principalmente debido a su rigidez. Si el átomo incidente es considerablemente más liviano que los átomos del sustrato, o si tiene una energía cinética alta, el coeficiente de condensación puede ser apreciablemente menor que la unidad. Por ejemplo, durante las primeras etapas de depósito de Au, Cu y Ag sobre grafito limpio, el coeficiente de condensación es ≤ 0.1 [Arthur y Cho, 1973].

III.2 MODOS DE CRECIMIENTO.

De todas las combinaciones posibles de adsorbato-sustrato, sólo en casos muy especiales se obtiene un crecimiento de capa por capa. Generalmente para sistemas de metal sobre metal o metal sobre semiconductor se observa que el material se amontona en cúmulos tridimensionales para después coalescer en una película policristalina gruesa.

El tipo de crecimiento que se obtiene al depositar material sobre un sustrato dependerá principalmente de dos factores: el grado de desajuste adsorbato-sustrato, y la fuerza de interacción entre ellos. El grado de desajuste se define como $\eta = (a_a - a_s) / a_s$, donde a_a y a_s son las constantes de red en equilibrio para el adsorbato y el sustrato respectivamente. El desajuste η introduce un esfuerzo en la película que se incrementará linealmente con el espesor de la misma.

Se distinguen dos casos según la intensidad de interacción adsorbato-sustrato denominada W , relativo a la intensidad de interacción adsorbato-adsorbato, y definida como $W = E_s / E_b$, donde E_s es la energía de amarre entre adsorbato y sustrato, y E_b es la energía de amarre adsorbato-adsorbato. Cuando $W > 1$ ($E_s > E_a$) la interacción con el sustrato domina, y para $W < 1$ ($E_s < E_a$) la interacción entre adsorbatos domina.

Como se ilustra en la figura 8, hay tres modos de crecimiento según la morfología de una monocapa de material depositado. Si la estructura incluye cúmulos tridimensionales se conoce como un sistema Volmer-Weber (VW) que ocurre para $W < 1$ [Volmer y Weber, 1927]. Aquí, los átomos incidentes casi inmediatamente forman núcleos y el sustrato no quedará

completamente cubierto hasta que se haya depositado una cantidad considerable del material.

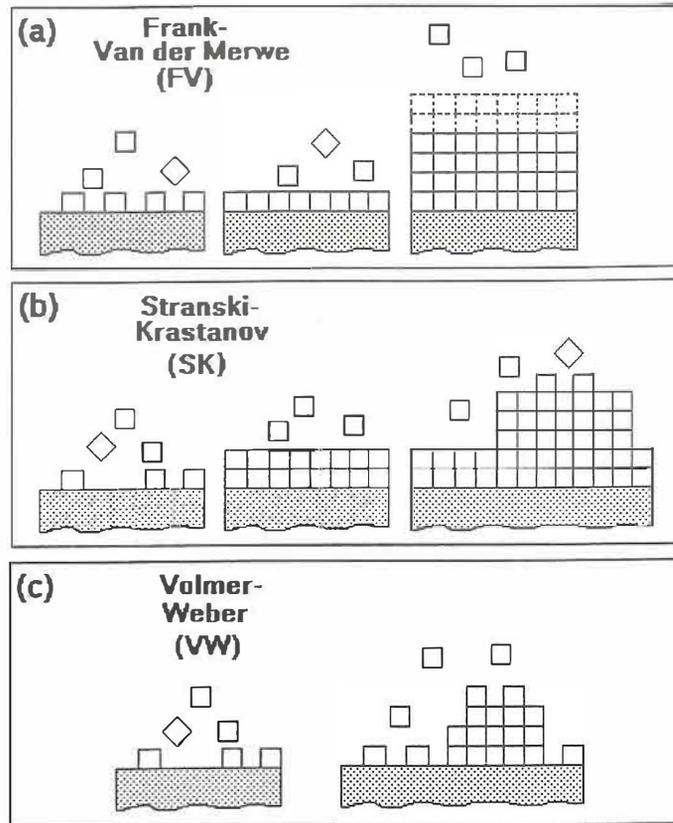


Figura 8. Representación esquemática de los tres modelos de crecimiento de películas delgadas [tomado de Kern *et al.*, 1979].

El crecimiento de capa por capa es un sistema Frank-Van der Merwe (FV). La estructura Stranski-Krastanov (SK) está entre estos dos, y se caracteriza por la aparición de cúmulos para cubrimientos mayores a una monocapa y ocurre para $W > 1$.

La cinética de formación de cúmulos depende de los procesos

fundamentales como difusión superficial, adsorción y desorción. El proceso de formación de cúmulos es un importante ejemplo de un desequilibrio termodinámico macroscópico y representa una transición y separación de fases. La estabilidad es función de los esfuerzos y las energías superficiales, y la temperatura y la razón de depósito son las variables experimentales que afectan la dinámica de este proceso.

El parámetro de interés a medir es la distribución de tamaños de cúmulos, r , como función del tiempo, t , *i.e.*, $f(r,t)$, y cualquier correlación entre cúmulos. Sería tremendamente complicado encontrar una expresión analítica de $f(r,t)$ válida en todas las etapas de crecimiento de una película. En su lugar, el problema se divide en tres etapas, y tratamos de predecir funciones de $f(r,t)$ que son experimentalmente observables. Las tres etapas, nucleación, etapa primitiva de crecimiento y etapa avanzada de crecimiento se muestran en la figura 9. En el régimen de nucleación, nos interesa conocer la tasa J a la cual los cúmulos mayores a un radio r_k empiezan a surgir. En la etapa primitiva de crecimiento, el radio promedio de los cúmulos \bar{r} es el parámetro de interés. En la etapa avanzada de crecimiento se espera estar en un régimen estadísticamente similar, *i.e.*, las leyes que describen los procesos son similares, pero a otra escala de tamaños de las partículas, otras densidades, etc. Aquí nos interesa conocer el exponente de crecimiento, m , que refleja cómo el radio promedio se escala con el tiempo. La primera etapa de la figura 9 involucra nucleación para formar una distribución inicial de cúmulos estables a partir de átomos depositados. Mientras continúa la nucleación, los primeros núcleos empiezan a crecer al capturar átomos de la fase supersaturada. Cuando la

supersaturación se ha reducido lo suficiente, el proceso de nucleación cesa.

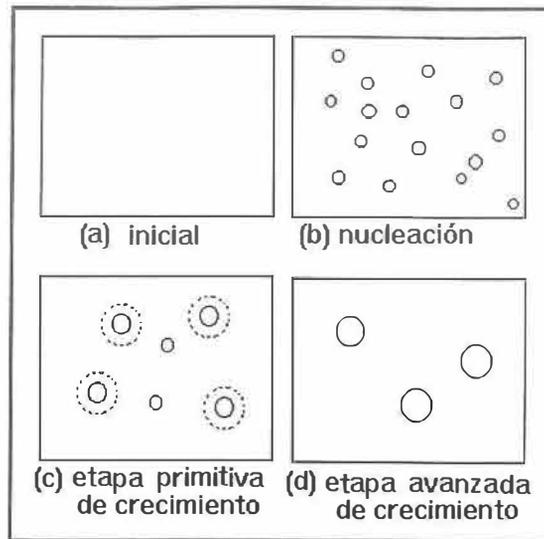


Figura 9. Esquema del fenómeno de crecimiento de películas delgadas. Se identifican tres etapas: (b) nucleación, (c) etapa primitiva de crecimiento, (d) etapa final de crecimiento.

Durante el continuo crecimiento del cúmulo otros procesos empiezan a dominar, como la aglomeración (crecimiento de cúmulos a expensas de otros más pequeños) y coalescencia (combinación de dos cúmulos en uno más grande al hacer contacto). Para concluir, la etapa primitiva de crecimiento puede verse como una etapa de transición entre la etapa de nucleación y la etapa avanzada.

III.3 INFLUENCIA DE LOS DIFERENTES PARÁMETROS DURANTE EL CRECIMIENTO.

Es bien conocido que la estructura física de las películas depende fuertemente de los parámetros involucrados durante su crecimiento o depósito. En general, el tamaño de los cristalitas de una película policristalina depositada por evaporación aumenta con una mayor movilidad superficial de los átomos y cúmulos durante la evaporación. Por lo tanto, el tamaño de los cristalitas se espera que aumente con una mayor temperatura del sustrato, razón de depósito, velocidad paralela a la superficie de los átomos del vapor, y con una superficie suave a inerte. Las variaciones de tamaños de cristalitas con algunos de estos parámetros se muestra cualitativamente en la figura 10.

Cabe aclarar que (1) la temperatura efectiva del sustrato durante un depósito es un valor relativo con respecto al punto de fusión de la fuente de vapor; (2) una contaminación superficial o la presencia de gases residuales pueden influenciar el tamaño de las partículas considerablemente; (3) a una razón de depósito muy alta, los átomos interaccionan fuertemente entre sí, resultando así en un depósito de finos cristalitas; y (4) a una mayor movilidad superficial, más marcada será la dependencia del espesor de la película con el tamaño de los cristalitas. Los valores de parámetros como temperatura o el espesor de una película para los cuales estos efectos mencionados son válidos lógicamente depende del sistema que se estudie, por lo tanto, las gráficas de la figura 10 no presentan valores en sus ejes.

Procesos de horneado, *i.e.*, un tratamiento térmico después del depósito, a temperaturas mayores que la temperatura del sustrato durante

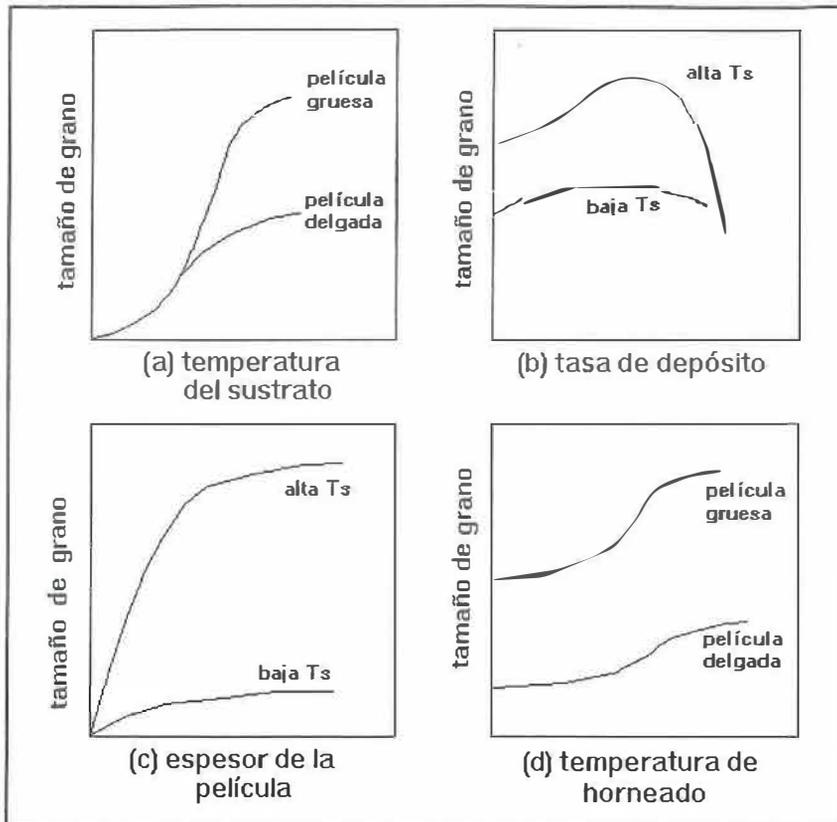


Figura 10. Variación esquemática del tamaño de grano en películas de metales puros como función de: (a) la temperatura del sustrato; (b) tasa de evaporación; (c) espesor de la película; y (d) temperatura de horneado después del depósito [tomado de Chopra, 1985]

el depósito aumenta el tamaño de los cúmulos, pero el crecimiento es significativamente diferente al que se tiene usando la misma temperatura durante el depósito. La diferencia se debe a la alta energía de activación requerida para el proceso de difusión atómica, como en el primer caso, comparado con el proceso ordenado de condensación de átomos libres, como en el segundo caso.

Generalmente, el tamaño de los cristalitos aumenta como resultado de un proceso de sinterización, *i.e.*, el crecimiento de un cúmulo a expensas de otros cúmulos vecinos más pequeños. La fuerza que promueve este fenómeno es la tendencia a minimizar la energía total superficial.

Si la película es muy delgada, el proceso de sinterización produce islas discretas, después de esto no se observa cambio en el tamaño de las partículas, excepto, claro, una disminución en el tamaño por evaporación si la temperatura es suficientemente alta. Este comportamiento se ilustra en la figura 10(d), donde a bajas temperaturas el tamaño de las partículas es prácticamente constante.

Algunas de estas características mencionadas, como la dependencia del tamaño de las partículas con la temperatura del sustrato durante el depósito, y efecto de horneado en el crecimiento de las partículas, fueron estudiadas en Au y Pt sobre mica y grafito HOPG respectivamente.

IV INSTRUMENTACIÓN Y PROGRAMACIÓN.

Para la realización de los diferentes estudios y objetivos propuestos, fue necesario el desarrollo, diseño y construcción de equipo auxiliar de tipo mecánico y electrónico.

El trabajo de tesis gira alrededor de la técnica de microscopía de tunelamiento electrónico por barrido, conocido por sus siglas STM (de Scanning Tunneling Microscope). El microscopio utilizado fue un modelo comercial marca NanoScope I de la compañía Digital Instruments, que opera en condiciones ambientales. Este instrumento fue uno de los primeros equipos comerciales que salieron al mercado. Tiene una unidad de control completamente analógica y un sistema de visualización de imágenes por medio de un osciloscopio de almacenamiento en pantalla que limitaba mucho la calidad de la información que se pudiera obtener.

Desde principios de 1990 se inicia la tarea de mejorar este instrumento en la parte de visualización y procesado de imágenes. Se diseñaron y construyeron dos equipos periféricos complementarios al STM: un generador de barrido X-Y [J.Valenzuela-Benavides, 1994] y un restador de señales.

El generador de barrido X-Y (GB), es un circuito electrónico con componentes analógicas y digitales que generan dos señales triangulares, X y Y, de frecuencia variable y amplitud constante cuya función es proporcionar un barrido externo al STM, desabilitando el generador de barrido interno de la unidad de control del NanoScope. La construcción del GB externo fue necesaria para lograr la digitalización de imágenes de una manera sincronizada con el barrido, proporcionando pulsos lógicos

igualmente espaciados a lo largo de la señal X. Estos pulsos son utilizados por una tarjeta de conversión analógica para iniciar las conversiones de la señal topográfica z del STM, de tal forma que podemos digitalizar imágenes simétricas de 64×64, 128×128, 256×256 y 512×512 puntos.

El restador de señal (RS) es otro dispositivo útil para el proceso de digitalización de imágenes. Como su nombre lo sugiere, su función es restar de la señal topográfica z, la componente no deseable proveniente de la inevitable inclinación de la superficie de la muestra con respecto al tubo piezoeléctrico que proporciona el barrido.

En los apéndices A y B se detallan las características electrónicas del GB y el RS.

Con estos dos equipos interconectados a la unidad de control del STM y una computadora personal tipo 486 con una tarjeta de adquisición de datos (modelo Data Translation 2108-A) se digitalizan y despliegan imágenes en un monitor de alta resolución.

En la figura 11 se muestra el arreglo para la adquisición de imágenes del microscopio de tunelamiento STM.

Adicionalmente, se desarrolló un paquete de programación para el procesado de imágenes [Rodríguez Jacobo, 1993]. Algunas opciones disponible del procesado son: filtrado por mediana, por renglones y columnas, filtro binario, filtro pasa altas y pasa bajas, renormalización por histograma (mejoramiento del contraste), duplicado de imagen (zoom), resaltamiento de bordes, medición de longitudes y diámetros para fines estadísticos, despliegue en forma secuencial y simultánea, en dos y tres dimensiones o en forma de trazas de línea, captura de una sub-imagen y

datos a lo largo de una línea (corte transversal).

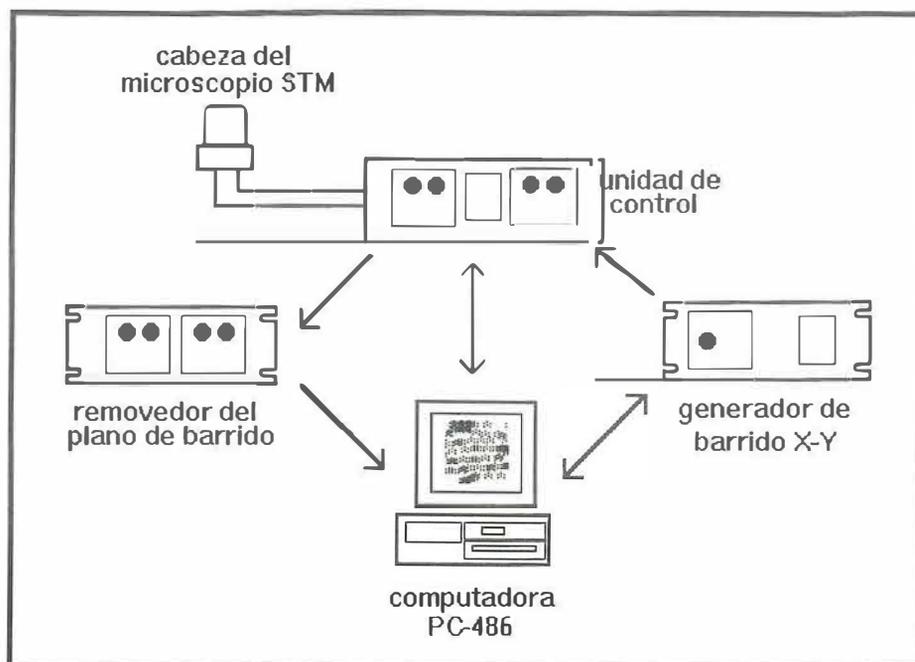


Figura 11. Diagrama de bloques del sistema del microscopio de tunelamiento STM.

También se construyeron varios dispositivos para la preparación de las diferentes muestras. Por ejemplo, para evaporar películas delgadas metálicas sobre diversos sustratos, se construyó un manipulador portasustratos cuádruple con calefactores y termopares individuales, y un evaporador de alambre de tungsteno. El manipulador permite calentar cada portasustrato hasta una temperatura superior a 500°C (por la radiación de un alambre de tungsteno) y medir la temperatura con un termopar colocado sobre la superficie de la muestra (para una descripción detallada ver apéndice C).

Los estudios de STM que aquí se reportan fueron hechos en

condiciones ambientales, limitando las muestras que pueden ser analizadas debido a la contaminación presente en la superficie como óxidos y gases adsorbidos. En estos casos lo ideal es tener un sistema de STM en un ambiente de ultra alto vacío o UHV (Ultra High Vacuum).

Con estos antecedentes, se ha empezado la construcción de un microscopio de tunelamiento compatible con ultra alto vacío. Su diseño es similar a un microscopio comercial de la compañía Burleigh con algunas modificaciones. Se utilizará la unidad de control de un NanoScope I recientemente donado a nuestro laboratorio.

Hasta el momento de la escritura de esta tesis, el STM-UHV tiene un avance del 80% en su construcción, y va a ser incorporado a una nueva cámara de UHV conjuntamente con la técnica de difracción de electrones (LEED: Low Energy Electron Diffraction). Los detalles mecánicos y electrónicos del STM se presentan al final de este trabajo en el apéndice D.

V APLICACIONES DEL STM EN EL ESTUDIO DE PELÍCULAS DELGADAS METÁLICAS. RESULTADOS.

V.1 INTRODUCCIÓN.

Desde la invención del microscopio de tunelamiento se han reportado varios estudios sobre la morfología de películas delgadas de metales nobles, evaporadas sobre diferentes sustratos y en diferentes condiciones [R.Marchon *et al.*, 1987; C.D.Chidsey *et al.*, 1988; E.Ganz *et al.*, 1989; J.Vancea *et al.*, 1989].

La primera observación de una corrugación atómica en la superficie Au(111) fue hecha por Hallmark *et al.*, resolviendo el empaquetamiento compacto de los átomos superficiales [Hallmark *et al.*, 1987]. Se creía que la naturaleza de los electrones casi libres de la superficie contribuía a un suavizado intrínseco de la distribución de la densidad electrónica. Sus observaciones hechas tanto en aire como en ultra alto vacío (UHV) revelaron una superficie estable e inerte y altamente orientada. Sus muestras de Au/mica analizadas en UHV por espectroscopía Auger mostraban contaminación de carbón, pero descartaron la posibilidad de que estos adsorbatos formaran una película ordenada en grandes extensiones de la superficie, lo que los condujo a deducir que la corrugación hexagonal de aproximadamente 0.3Å de amplitud en Au(111) observada en aire se debía exclusivamente al metal.

Peale y Cooper demostraron que la presencia de adsorbatos en condiciones ambientales promueven la difusión superficial en Au(111) en

tiempos relativamente cortos, comparado con lo observado en condiciones de UHV, donde no se observó difusión aparentemente por períodos mayores de 12 h [D.R.Peale y B.H.Cooper, 1992]. También comprobaron que los agujeros e islas en la superficie decaen de acuerdo a una ley de potencia $r \propto (t_0 - t)^{1/2}$, donde r es el radio del cúmulo, t el tiempo de observación y t_0 es el tiempo al cual el cúmulo desaparece, estimando una difusión de aproximadamente un átomo cada 10 segundos.

Resultados similares fueron reportados anteriormente por Jaklevic y Elie también en la superficie Au(111), tomando imágenes secuenciales de agujeros monoatómicos y observando cómo se rellenaban. Sus resultados no fueron concluyentes en demostrar si la difusión superficial se realizaba a lo largo de escalones exclusivamente o si también cruzaban las terrazas (111) [R.C.Jaklevic y L.Elle, 1988].

V.2 AU SOBRE MICA Y HOPG.

Para realizar nuestro estudio de películas metálicas los primeros depósitos fueron de oro sobre sustratos de mica clivada en aire. La primera película estudiada se evaporó sobre un sustrato a temperatura ambiente y a una tasa de 4Å/s hasta obtener un espesor aproximado de 250Å , según la lectura de una microbalanza calibrada, dentro de una cámara a 1×10^{-6} Torr de presión. La muestra se analizó por STM en aire y por espectroscopia Auger (AES) en ultra alto vacío.

Las observaciones por STM mostraron una película policristalina con un diámetro promedio de los cristalitos de 140Å , como lo muestra la

imagen de STM de la figura 12(a) y el histograma de distribución de tamaños correspondiente en 12(b). La detección de una corrugación atómica fue difícil debido a la inestabilidad de la punta, posiblemente por contaminación superficial. Un análisis por espectroscopía Auger mostró la presencia de carbón tanto en la superficie como en la interfaz Au/mica, debido al proceso de clivaje en aire de la mica [J.M.Siqueiros *et al.*, 1992].

Además, se obtuvieron algunas imágenes con resolución atómica donde se puede identificar la red cristalina de unas cuantas celdas unitarias de lo que aparentemente es la cara (111) y (100), como se muestra en la figura 12(c) y 12(d) respectivamente. En esta región relativamente pequeña, no se puede descartar la posibilidad de que los contaminantes hayan adquirido esta estructura (arreglo epitaxial de adsorbatos), y por lo tanto, la red cristalina que se observó no sea la de la superficie Au(111) y Au(100). Otra posibilidad es que la aguja del microscopio haya despejado la superficie de contaminantes en la zona del barrido hasta dejar expuesta la superficie de Au, como se ha reportado que sucede en otras superficies más activas como el Si [Besocke *et al.*, 1988].

Para estudiar el efecto de un tratamiento térmico, parte de la muestra fue sometida a un horneado de 150°C en aire por 4 horas. Con STM se observó que este tratamiento provocó un suavizado de la superficie y una mayor densidad de escalones monoatómicos que la superficie original, resultados congruentes con otros estudios publicados [C.E.D. Chidsey *et al.*, 1988; J.Vancea *et al.*, 1989].

La figura 13 muestra el efecto de la temperatura del sustrato en la morfología de la película. Las imágenes de STM son de una película de Au

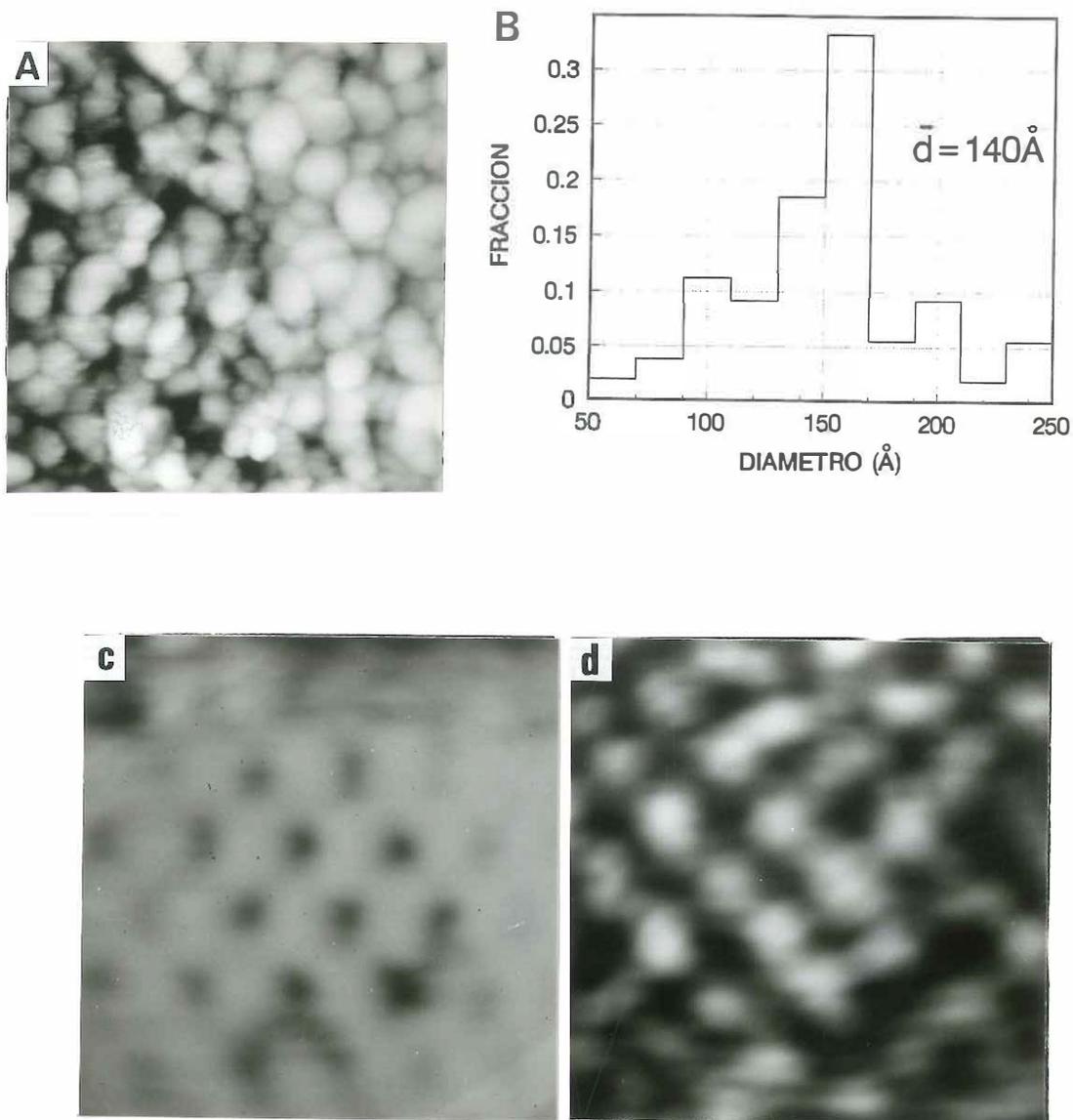


Figura 12. (a) $1800\text{Å} \times 1800\text{Å}$ de una superficie de Au ($d=250\text{Å}$) evaporado a temperatura ambiente sobre mica clivada en aire. (b) Histograma de distribución de diámetros con media= 140Å . (c) área de $19\text{Å} \times 19\text{Å}$ probablemente de la cara Au(111) y (d) área de $16\text{Å} \times 16\text{Å}$ probablemente de la cara Au(100). Parámetros de tunelamiento: $I=1\text{nA}$, $V=15\text{mV}$.

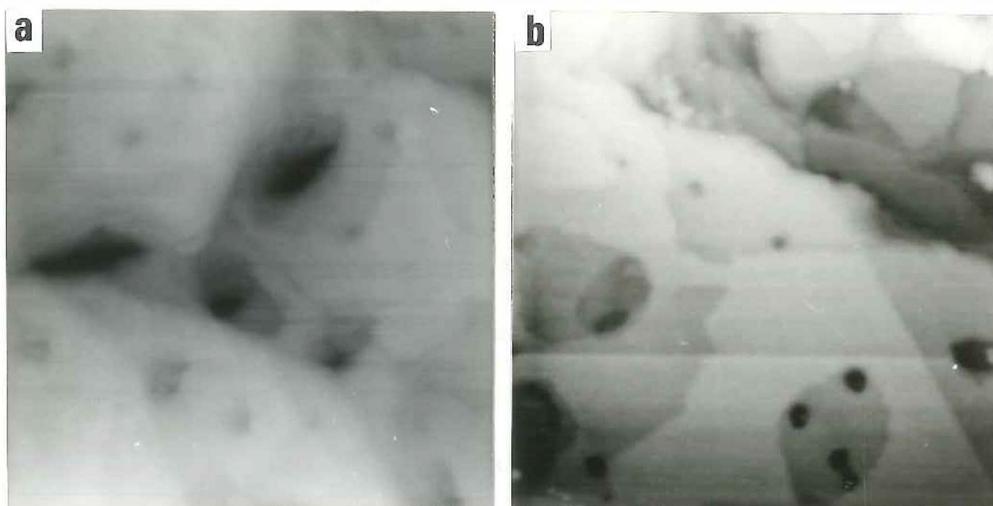


Figura 13. Superficie de $1800\text{\AA} \times 1800\text{\AA}$ de una película de Au de 1500\AA de espesor evaporada sobre (a) mica y (b) grafito HOPG a 300°C . Parámetros de tunelamiento: $I=1\text{nA}$, $V=+15\text{mV}$ para (a) e $I=1\text{nA}$, $V=+30\text{mV}$ para (b).

de 1500\AA de espesor sobre mica y grafito HOPG, depositada a 300°C y una tasa de $5\text{\AA}/\text{s}$. En general, aunque las dos presentan una superficie lisa, la superficie de Au/HOPG tiene menos defectos, mayor densidad de escalones monoatómicos y terrazas de extensión lateral mayor. Esto es congruente con el hecho de que la superficie (0001) del grafito HOPG tiene cristalitas del orden de micras y con menos defectos. En cambio, el proceso de clivaje de la mica da lugar a regiones con diferentes características y densidad de defectos, y puede ir acompañada de fuertes cargas electrostáticas [H.Poppa y A.G.Elliot, 1971].

La alta densidad de profundos agujeros en la superficie de Au/mica (hasta 200Å de profundidad) pueden atribuirse a la concentración de impurezas en los escalones de estos agujeros, cuyo crecimiento es significativamente menor que las terrazas. Estos agujeros no se rellenan aún con un subsecuente depósito de material [C.E.D. Chidsey, et al, 1988].

Un fenómeno interesante que se observó en estas muestras fue la difusión superficial del oro. Al tomar imágenes secuenciales con intervalos del orden de minutos de una misma zona de la superficie, se observó un constante cambio en la topografía, i.e, algunos agujeros se rellenaban parcialmente y las terrazas monoatómicas desaparecían.

La figura 14 muestra imágenes secuenciales de la superficie de Au sobre grafito HOPG, que demuestra claramente el decaimiento temporal de una isla monoatómica. Midiendo el área superficial de esta isla en función del tiempo, se estimó una difusión de aproximadamente 50 átomos/s, siendo el área inicial de la isla de $65 \times 10^3 \text{Å}^2$ o aproximadamente 9150 átomos. Este valor contrasta con el valor entre 6 y 9 átomos/s medido por Jaklevic y Elie [R.C. Jaklevic y L. Elie, 1988] en ultra alto vacío. Pero como ya se explicó, Peale y Cooper demostraron que la presencia de adsorbatos (por la exposición al aire) acelera este proceso [D.R. Peale y B.H. Cooper, 1992].

Estos investigadores también presentaron algunas hipótesis sobre el mecanismo involucrado en promover la difusión superficial con la presencia de adsorbatos. Argumentaron que el proceso de difusión está limitado por la velocidad de desprendimiento de átomos de las orillas de las islas, y no por la rapidez de difusión sobre una terraza. Por lo

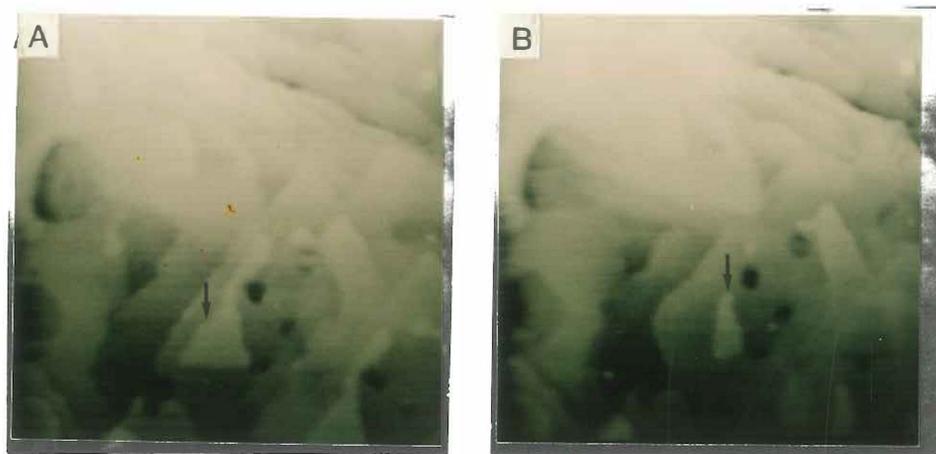


Figura 14. Superficie de Au(111) de $1800\text{\AA} \times 1800\text{\AA}$ de área. Se observa el decaimiento de una isla monoatómica, de aproximadamente 9150 átomos iniciales en (a), hasta quedar de 3200 átomos en (b), después de transcurrir 2 minutos. $I=1\text{nA}$, $V=+30\text{mV}$.

tanto, es improbable que el aumento del flujo de material se deba a un aumento en el coeficiente de difusión para un átomo libre. Lo más factible es que la presencia de adsorbatos promuevan la creación de átomos libres de la orilla de una isla, por ejemplo, reduciendo la energía necesaria para desprenderse.

Un experimento interesante y complementario sería el de observar, por la técnica de STM, la dependencia del decaimiento de islas y agujeros con el tiempo y a diferentes temperaturas del sustrato, tanto en UHV como en aire.

V.3 Pt SOBRE GRAFITO.

Otro de los metales que se estudiaron fue el platino, principalmente en pequeñas cantidades depositadas sobre grafito tipo HOPG y NGHPG (Nuclear Grade High Purity Graphite).

Para estudiar el efecto de un tratamiento de horneado a películas delgadas metálicas, se hicieron varias evaporaciones de Pt sobre sustratos de grafito tipo HOPG hasta obtener depósitos de unas cuantas monocapas. Utilizando el manipulador construido (ver apéndice D), las películas fueron horneadas inmediatamente después de la evaporación hasta una temperatura de 335°C por 8 horas, a una presión de 4×10^{-7} Torr.

Como ya se mencionó anteriormente, el horneado a una temperatura mayor que la temperatura del sustrato durante la evaporación aumenta el tamaño de los cúmulos. El efecto es menos notable para una película delgada compuesta de islas discretas que en una película gruesa, como se muestra cualitativamente en la figura 10(d).

Las muestras fueron analizadas por STM algunas semanas después de la evaporación. A continuación se describen algunas observaciones generales de estas películas.

La topografía general del Pt depositado variaba de zona en zona con una distribución no uniforme. Algunas regiones mostraban grandes aglomeraciones de partículas con diámetros entre 50\AA y 100\AA , particularmente alrededor de escalones y defectos del sustrato, aún con relativamente poca cantidad de Pt depositado [ver figura 15(a)].

En contraste con esta observación, fue posible encontrar zonas de poca o nula densidad de partículas [ver figura 15(b)], con diámetros

desde unos cuantos átomos hasta 25\AA aproximadamente.

Estas observaciones se correlacionan con estudios anteriores que muestran que el grafito interacciona débilmente con metales depositados, y que los átomos metálicos pueden tener una alta movilidad superficial hasta encontrar centros de nucleación [Arthur y Cho, 1973; Ganz *et al.*, 1989].

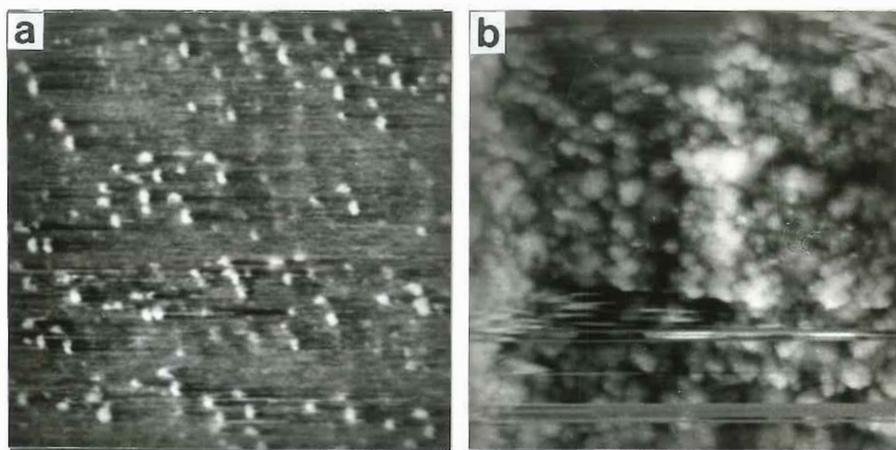


Figura 15. Imágenes de $1200\text{\AA}\times 1200\text{\AA}$ de (a) una zona de alta densidad de partículas pequeñas de Pt sobre HOPG. (b) Zona de alta densidad de partículas grandes en la misma muestra (ambas $V=+20\text{mV}$, $I=2\text{nA}$).

Debido a esta doble densidad y tamaños de partículas, es apropiado hacer un estudio estadístico en áreas similares. Por ejemplo, la figura 16 muestra la distribución de tamaños de partículas de Pt tomada de zonas de baja densidad para una muestra no horneada y otra horneada a

335 °C por 8 horas. En estas muestras, la temperatura de los sustratos durante el depósito se mantuvo casi a temperatura ambiente con una razón de depósito de aproximadamente 0.5Å/min, hasta obtener aproximadamente 25% de una monocapa, obteniendo una densidad de partículas entre $2 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ y $7 \times 10^{11}/\text{cm}^2$.

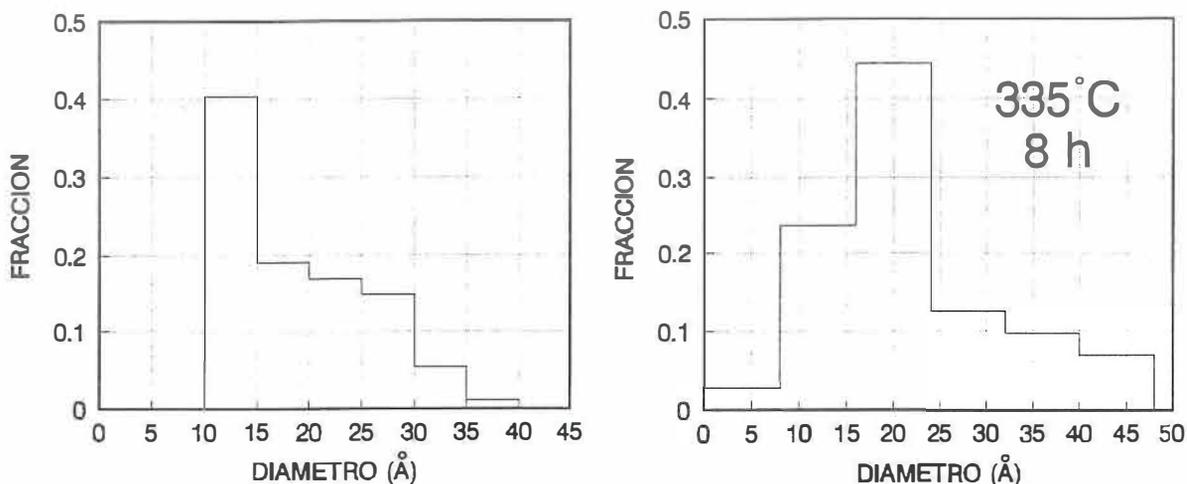


Figura 16. Distribución de tamaño de partículas de Pt sobre HOPG para una muestra sin hornear (a) y para una muestra horneada a 335 °C por 8 horas (b), de una película de aproximadamente 25% de una monocapa.

El diámetro promedio de las partículas en estas dos muestras es prácticamente el mismo con o sin horneado, entre 16Å y 17Å, lo que sugiere que el efecto del horneado es despreciable, al menos a estas temperaturas, presiones y cubrimientos. Este resultado es congruente con el esquematizado cualitativamente en la figura 10(d), en donde el efecto que pueda tener un tratamiento térmico después del depósito en el tamaño

de las partículas es insignificante en películas muy delgadas.

La presencia de contaminantes en la superficie del sustrato puede afectar considerablemente el crecimiento de una película, sobre todo si el sustrato se expone al aire o a un vacío pobre (presión $> 10^{-7}$ Torr). Dependiendo de la influencia de los gases adsorbidos, éstos pueden aumentar o disminuir la movilidad de los átomos adsorbidos, afectando así al crecimiento epitaxial [Chopra, 1985]. En nuestros experimentos, aunque la presión de gases residuales dentro de la cámara era de este mismo orden, no creemos que esto haya sido un factor importante durante el proceso de crecimiento debido a la superficie relativamente inerte del grafito tipo HOPG.

Además, una muestra similar fue analizada días después de la evaporación, y 32 meses después de haber estado expuesta al medio ambiente. Un estudio estadístico comparativo del tamaño de partículas mostró que no hubo cambio apreciable en su distribución, *i.e.*, el diámetro promedio permaneció igual. Esto nos sugiere que los átomos incidentes tienen una mayor movilidad momentos después de condensarse en la superficie, que es cuando tenemos el proceso de nucleación y la primera etapa de crecimiento de la película, hasta gradualmente perder su energía al encontrarse con un centro de nucleación.

El fenómeno de nucleación preferencial puede apreciarse claramente en la micrografía de transmisión de electrones (TEM) de la figura 17(a), que muestra la decoración producida por partículas de platino evaporado sobre un sustrato de grafito tipo NGHPG [Valenzuela, 1993], que tiene mayor densidad de escalones y defectos que el grafito HOPG. La figura 17(b) muestra una micrografía de alta resolución de una partícula

claramente facetada en la misma superficie de grafito.

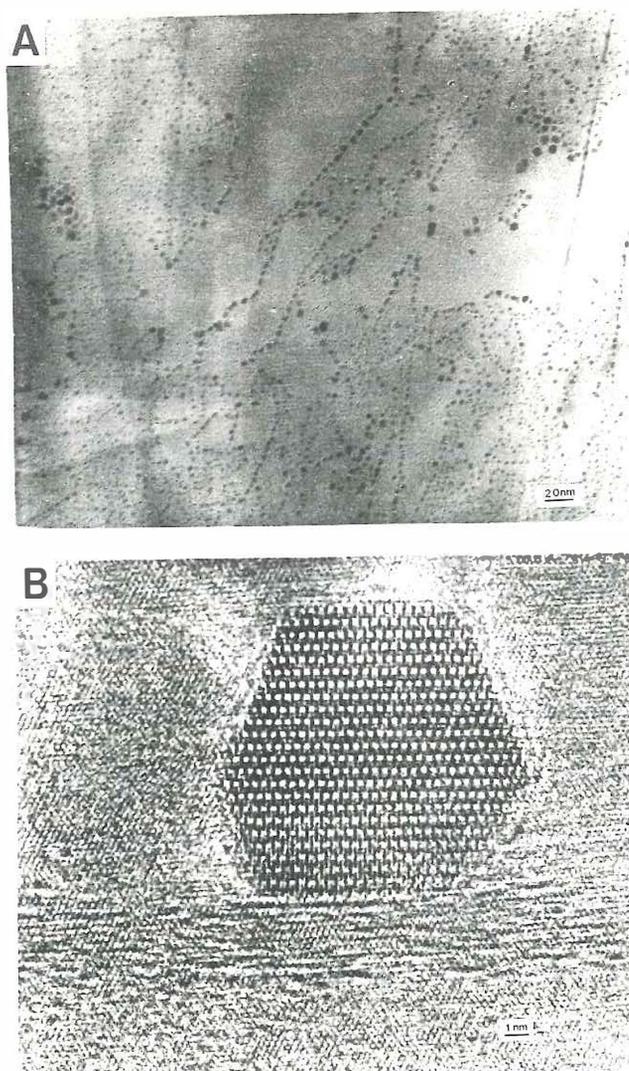


Figura 17. (a) Micrografía de microscopía de transmisión (TEM) mostrando el arreglo de partículas de Pt en los escalones y terrazas del grafito NGHPG. (b) micrografía de alta resolución (HRTEM) que muestra una partícula de Pt claramente facetada.

Si consideramos que en el más simple de los casos las imágenes de STM son el producto de una convolución entre la geometría de la punta (debido a su radio finito) y la protuberancia sobre la superficie, podríamos explicar por qué no se ha podido visualizar este aspecto cristalino de las partículas por la técnica de STM.

La figura 18 también muestra el crecimiento preferencial de partículas de platino a lo largo de un escalón en la superficie de grafito HOPG. Las partículas tienen un diámetro entre 60Å y 100Å, pudiéndose apreciar partículas de menor diámetro alrededor del escalón. De esta imagen no es posible establecer si el crecimiento de la partícula empieza en la parte superior o inferior del escalón. Esto depende del sistema que se estudie. En general, el crecimiento del núcleo depende de la simetría del potencial de difusión, como se ilustra en la figura 19(a) y (b). En (a), la difusión de los átomos hacia el núcleo proviene de la parte alta y baja del escalón siempre y cuando la altura de la partícula sea igual a la altura del escalón y que exista un potencial simétrico de difusión. Sin embargo, en (b) el potencial de difusión presenta una asimetría de Schwoebel en la parte alta y se espera que la alimentación de átomos sea por la parte baja del escalón [Schwoebel, 1969].

Por ejemplo, para el caso de Au y Pd depositado sobre sustratos de KCl(100) estudiado por Métois *et al.* [1978], la posición de las partículas de estos metales se dedujo por métodos estadísticos, y se encontró que la partícula crece favorablemente en la parte superior del escalón como se ilustra en la figura 19(c). En nuestro caso, podemos suponer a partir de la imagen de la figura 18 de Pt/HOPG, que el potencial de difusión es simétrico en los escalones del grafito.

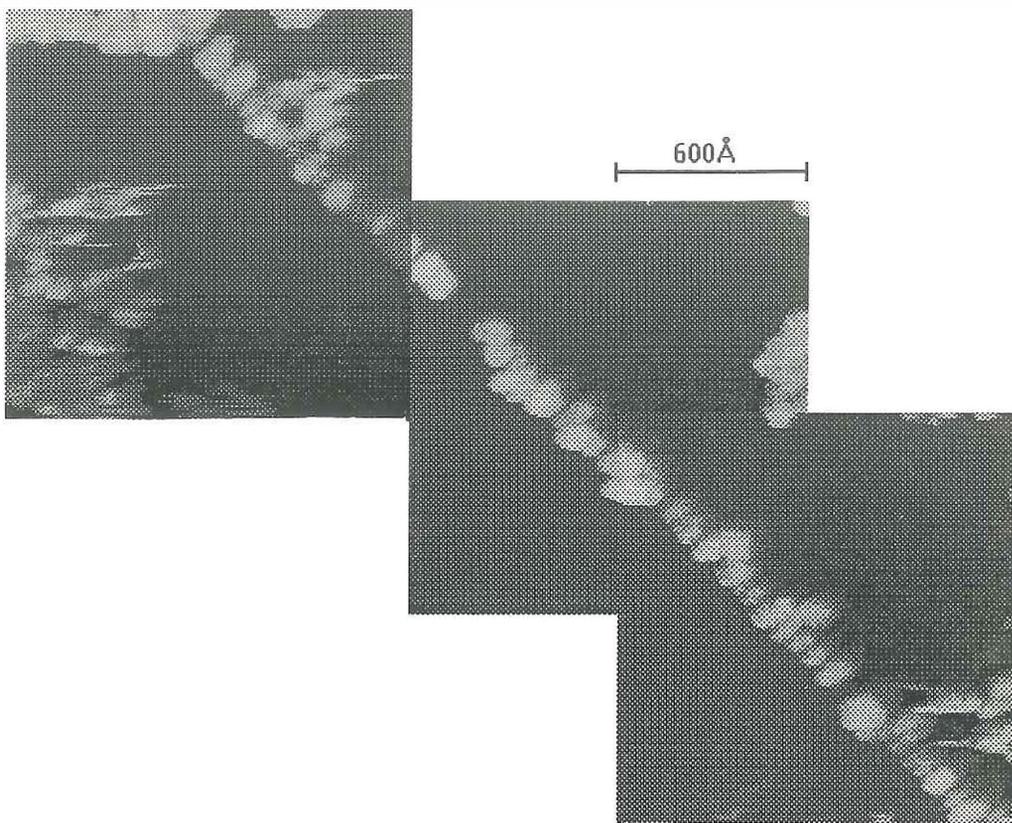


Figura 18. Composición de imágenes de partículas de Pt a lo largo de un escalón en HOPG. El rayado en las partículas parece indicar una inestabilidad en la posición de las mismas probablemente inducido por la presencia de la punta del microscopio. Nótese que este rayado no se presenta en las partículas sobre el escalón. La marca señala el escalón en la superficie.

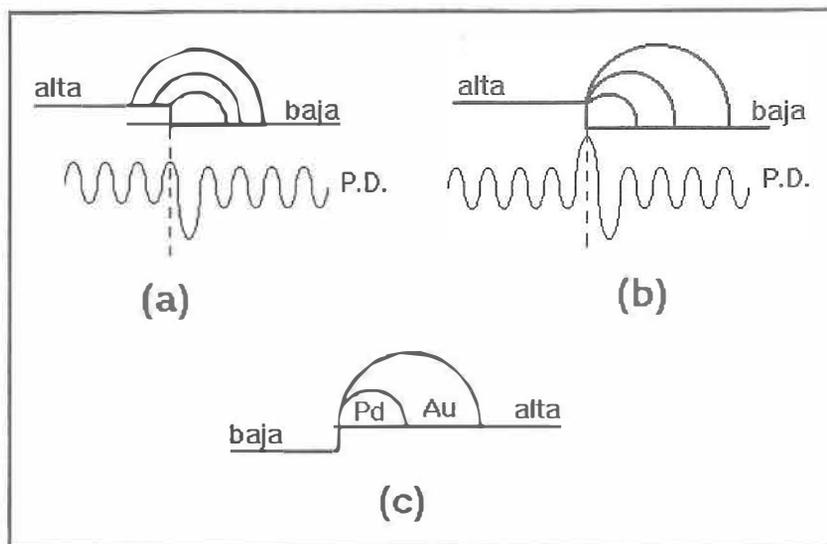


Figura 19. En general, el núcleo se forma en la parte baja del escalón y su crecimiento por difusión superficial puede ser simétrico (a) ó en la parte baja (b), dependiendo de la simetría del potencial de difusión. (c) Decoración de la parte alta de un escalón de KCl(100) por cristalitas de Au y Pd. [Tomado de Métois *et al.*, 1978].

De nuestro estudio también se obtuvieron algunas imágenes con resolución atómica de cúmulos de Pt sobre HOPG. En la parte superior central de la figura 20(a) se muestra un cúmulo de aproximadamente 20-24 átomos acomodados epitaxialmente. Hay buenas razones para suponer que se están observando átomos de Pt sobre la superficie y no adsorbatos contaminantes o el metal intercalado entre la primera y segunda capa del sustrato.

Primero, los trabajos de Ganz *et al.* [1989] y Müller *et al.* [1991]

demuestran que es factible encontrar desde monómeros hasta partículas grandes del metal depositado tanto en aire como en ultra alto vacío. Segundo, la superficie del grafito HOPG es muy inerte, por lo que resulta difícil de suponer que más de 20 moléculas de algún contaminante se hayan adsorbido y adquirido un arreglo hexagonal compacto. Tercero, si existen compuestos de grafito con metales intercalados, generalmente alcalinos, pero requieren de altas temperaturas o altas presiones para prepararse [Kelty *et al.*, 1992].

Utilizando el arreglo atómico del sustrato como calibración, se midieron las distancias Pt-Pt entre primeros vecinos y se encontró una separación media de 2.58Å, con una desviación estándar de 0.3Å, como se muestra en el histograma de la figura 20(b). Este valor es menor que 2.77Å, el parámetro de red en el bulto, pero mayor que 2.46Å del grafito.

Las imagen de la figura 20(c) muestra lo que parece ser un monómero de Pt sobre HOPG.

Müller *et al.* [1991], estudiaron monómeros, dímeros y trímeros de Pt sobre HOPG, encontrando una distancia promedio Pt-Pt en dímeros de 2.45Å, similar a la del sustrato, lo que sugiere una interacción relativamente fuerte entre el metal y el grafito. Para trímeros (en forma de cadena lineal y triangular) la distancia promedio Pt-Pt fue de 2.66Å, indicando una interacción Pt-Pt dominante. Clark y Kesmodel [1993] también reportaron crecimiento epitaxial de islas bidimensionales con una distancia Pt-Pt promedio de $2.4 \pm 0.1 \text{Å}$ en islas bidimensionales con un área entre $10^3 - 10^6 \text{Å}^2$. Este valor representa una reducción del 13% del valor del bulto, que es sorprendentemente alto.

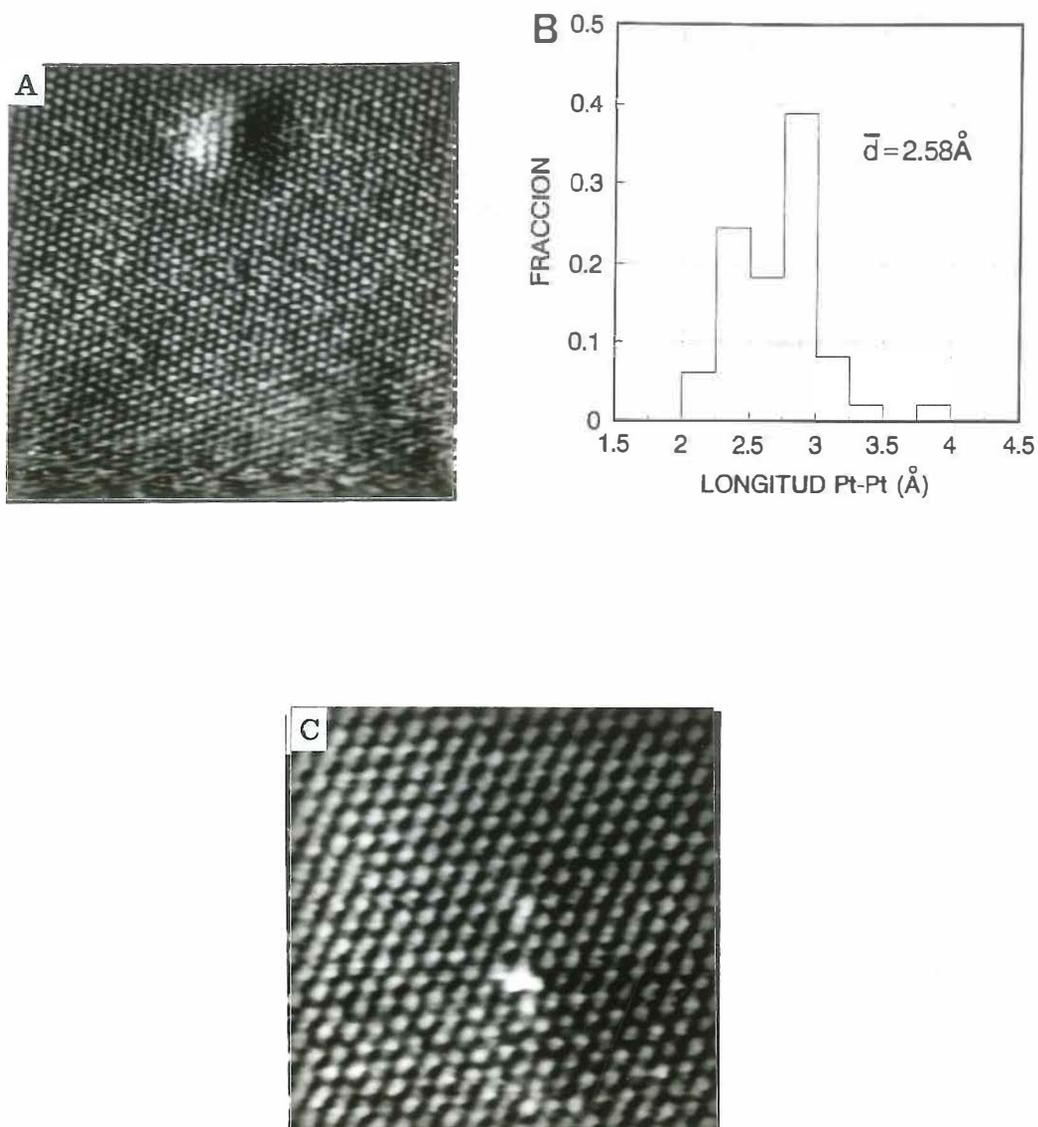


Figura 20. (a) Imagen de STM de $80 \text{ \AA} \times 80 \text{ \AA}$ de un cúmulo de Pt sobre HOPG ($V=13 \text{ mV}$, $I=2 \text{ nA}$). (b) Histograma de distancias Pt-Pt del cúmulo, con una distancia media de 2.58 \AA , menor que el valor del bulto de 2.77 \AA . (c) Imagen de $40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$ con un monómero de Pt sobre HOPG ($V=18 \text{ mV}$, $I=1.6 \text{ nA}$).

Está bien establecido que la separación Pt-Pt se contrae con una reducción en el tamaño del cúmulo, pero su valor observado no era mayor del 4.3% en partículas de 12Å de diámetro [Moraweck *et al.*, 1979; Wasserman y Vermaak, 1972]. Ganz *et al.* también observaron pequeñas distancias metal-metal para islas bidimensionales de Au y Ag entre 20 y cien átomos sobre grafito [Ganz *et al.*, 1989], sin embargo, sus estructuras reportadas no fueron de empaquetamiento compacto como la que se muestra en la figura 20(a).

Müller *et al.* [1991], también estudiaron estadísticamente las posiciones de los átomos de monómeros, dímeros y trímeros de Pt sobre el grafito, encontrando que hay una probabilidad del 36.2% de que Pt se coloque en la posición β , 17.4% para la posición α , 19.4% para que se acomode en un agujero. Estos resultados se muestran en la figura 21. En nuestro estudio, la mayor parte ocupaban posiciones β , no pudiendo discernir entre una posición α o agujero.

Durante nuestro estudio se observó en variadas ocasiones una alta movilidad de las partículas de Pt sobre la superficie del grafito, atribuible a una débil interacción metal-sustrato, no pudiendo evaluar hasta que grado la presencia de la punta del microscopio promueve este fenómeno. Peale y Cooper demostraron que la difusión superficial de Au sobre Au(111) se lleva a cabo a una velocidad importante con o sin la presencia de la punta [Peale y Cooper, 1992].

En la figura 22 se muestran dos imágenes secuenciales de STM de una partícula de Pt en la superficie del grafito HOPG. Durante el proceso de observación esta partícula se movió a lo largo del escalón una distancia de aproximadamente 640Å.

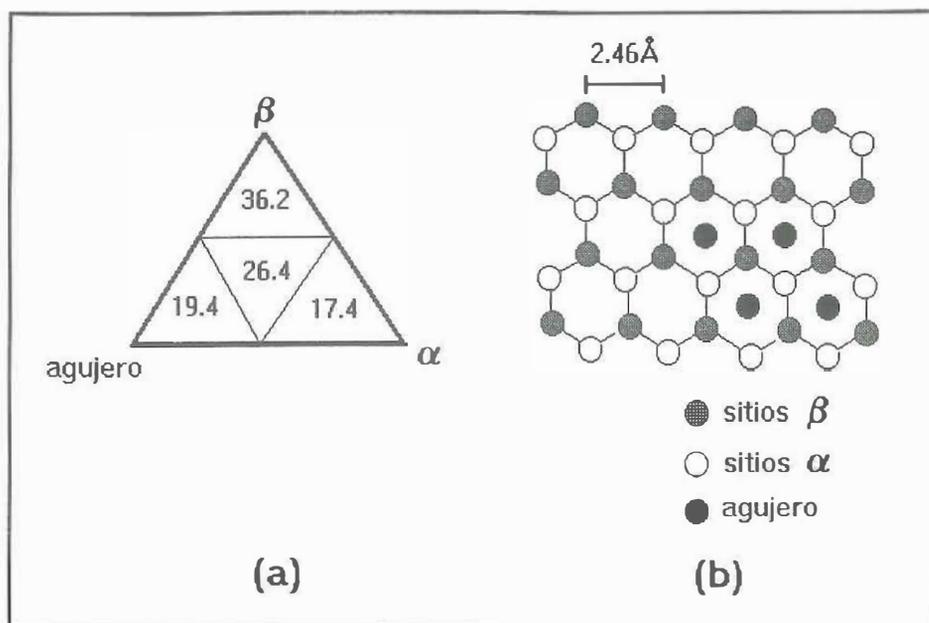


Figura 21. (a) Probabilidad de adsorción (en porcentaje) para átomos de Pt sobre HOPG. (b) Esquema de la estructura hexagonal del grafito con diferentes posiciones atómicas y el sitio del agujero. La distancia de la red es de 2.46Å [tomado de Müller *et al.*, 1991].

La figura 23 muestra otro ejemplo de cambios en la morfología de cúmulos de Pt sobre HOPG durante el proceso de observación con el STM. Se presentan imágenes secuenciales tomadas en un tiempo total de 57 minutos. Es posible que la presencia de la punta promueva o acelere la difusión superficial de los átomos de Pt, sobre todo por la interacción débil entre el metal y la superficie del grafito.

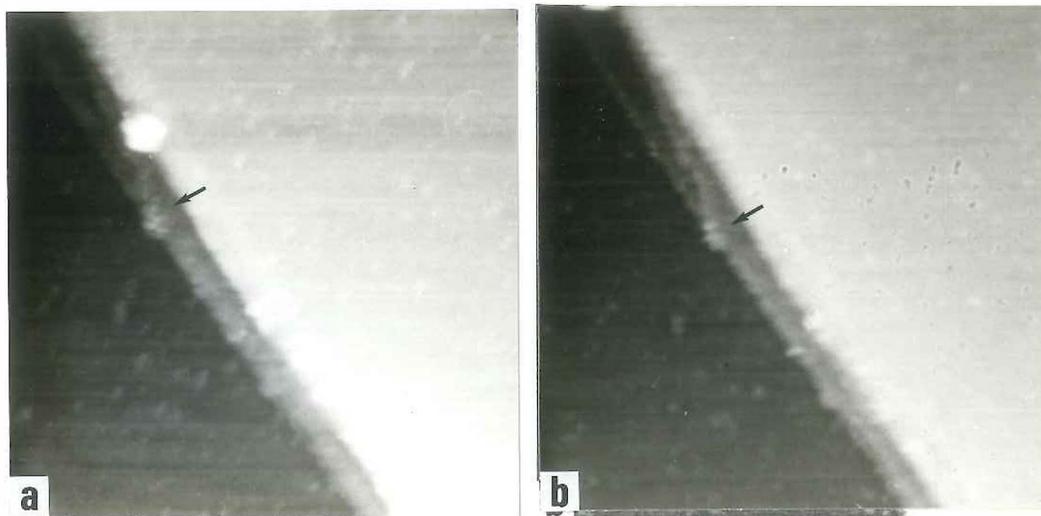


Figura 22. Imágenes secuenciales de STM de $1800\text{Å} \times 1800\text{Å}$ de una partícula de Pt sobre HOPG, que se mueve a lo largo del escalón durante el proceso de observación, una distancia aproximada de 640Å . Nótese la presencia de partículas más pequeñas alrededor. La marca indica un punto de referencia en la superficie. Tiempo transcurrido: 2 min. Parámetros de tunelamiento: $I=1\text{nA}$, $V=9\text{mV}$. $\Delta z=24\text{Å}$.

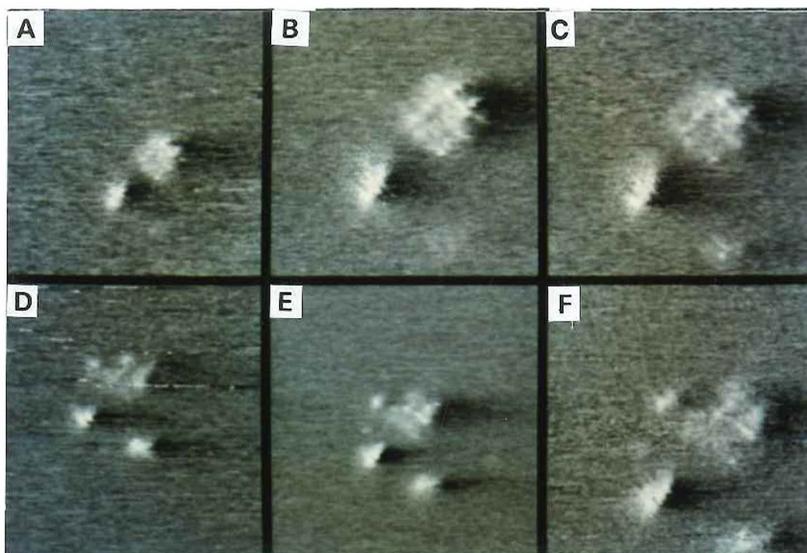


Figura 23. Imágenes secuenciales de varios cúmulos de Pt sobre HOPG durante el proceso de difusión superficial. (a), (d) y (e): $300\text{Å} \times 300\text{Å}$; (b), (c) y (f): $90\text{Å} \times 90\text{Å}$. Parámetros de tunelamiento (todas): $V=10\text{mV}$, $I=3\text{nA}$. $\Delta z=5\text{Å}$.

VI SUPERESTRUCTURAS ELECTRÓNICAS EN GRAFITO.

VI.1 INTRODUCCIÓN.

Como se mencionó en la introducción de este escrito, recientemente se ha despertado interés por las superestructuras observadas en la superficie de grafito [Albrecht *et al.*, 1988; Mizes y Foster, 1989; Xhie *et al.*, 1991]. Estas modulaciones de la densidad electrónica local se han observado superpuestas a la red del grafito cercanas a cúmulos u otros adsorbatos, fronteras de grano y defectos ocasionados por erosión iónica [Shedd y Russell, 1991; Yan *et al.*, 1994] que modulan la red con un período de $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. En el curso de nuestro estudio de Pt/HOPG, también se detectaron tales superestructuras alrededor de las partículas metálicas. La forma de estas modulaciones periódicas son variadas, tienen una periodicidad de $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, y decaen en intensidad conforme aumenta la distancia a la partícula.

La razón física para la aparición de la superred puede ilustrarse por una cadena lineal de átomos, con un electrón de valencia por átomo.

Cuando los átomos están acoplados se forma una banda semi-llena. Una punta de STM que se mueva sobre estos átomos detectará la densidad de carga al nivel de Fermi en la posición de la punta. Sólo hay dos funciones de onda en la energía de Fermi. Cada una tiene un vector de onda $k=\pm\pi/2d$, o una longitud de onda $4d$, donde d es la distancia interatómica. Se pueden tomar dos combinaciones lineales independientes de estas funciones de onda, una simétrica y otra antisimétrica, sobre un

origen arbitrario. Como las funciones de onda tienen una longitud de onda de $4d$, éstas tendrán un nodo en átomos alternados (ver figura 24). Siendo más específico, uno puede escoger el origen sobre un átomo par. Las contribuciones a la función de onda simétrica sólo vendrán de los átomos en las posiciones pares, y las contribuciones a la función de onda antisimétrica vendrán de átomos en las posiciones impares. La densidad de carga al nivel de Fermi, dada por la suma del cuadrado de estas dos funciones de onda, será equivalente sobre cada uno de los átomos (como debe serlo la densidad de carga porque debe tener la periodicidad de la red).

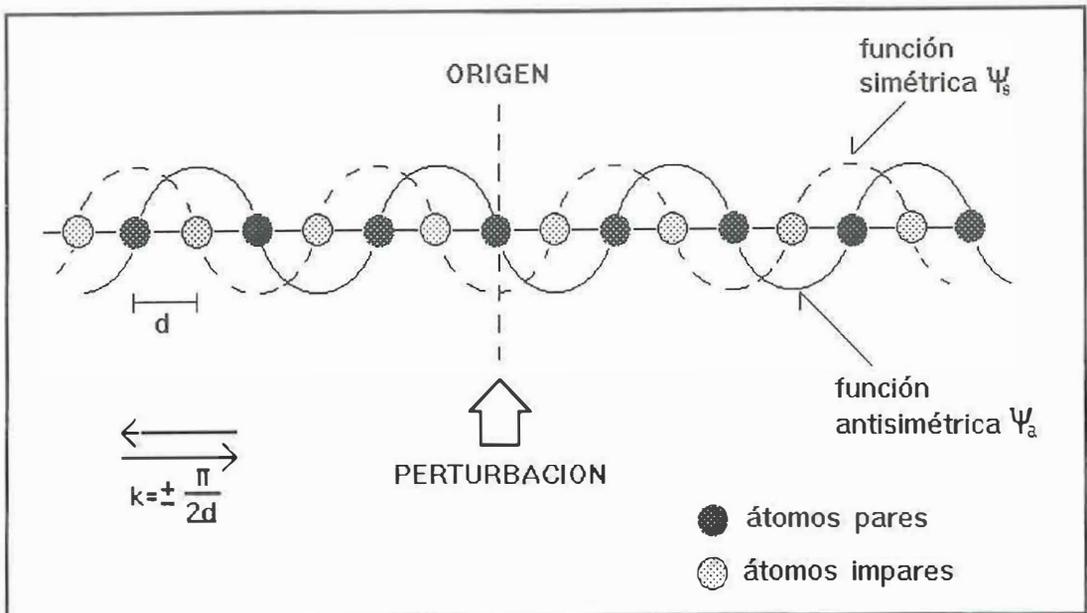


Figura 24. Cadena lineal de átomos mostrando las funciones simétricas y antisimétricas para los vectores de Fermi perimitidos.

Supongamos ahora que la cadena lineal de átomos se perturba localmente. Por ejemplo, una impureza sustitucional, o un amarre entre un átomo de la cadena y un adsorbato. Una perturbación localizada, únicamente puede causar un cambio de fase en las funciones de onda uni-dimensionales. Para una perturbación en el origen, la función de onda antisimétrica no se perturba porque su magnitud es cero en el origen y no hay acoplamiento con la perturbación. Por otro lado, la función de onda simétrica sí se perturba. Para una perturbación más general, los cambios de fase para la función simétrica y antisimétrica serán diferentes. Si únicamente la función simétrica experimenta un cambio de fase, la función de onda estará distribuida sobre átomos pares e impares, mientras que la función de onda antisimétrica seguirá concentrada sólo sobre átomos impares. La densidad de carga perturbada ahora será diferente para átomos pares e impares, que aparecerá como una superred sobrepuesta a los átomos. Para este caso uni-dimensional, la superred tendrá una longitud de onda dos veces mayor al de la red.

Ahora extenderemos esta analogía a una superficie bi-dimensional de grafito con red hexagonal o de panal. Como se explicó en el Capítulo I, las monocapas de grafito están desplazadas, por lo que la superficie tiene dos átomos no equivalentes (α y β). El efecto de la capa inferior es desplazar las funciones de onda concentradas en el átomo α lejos de la energía de Fermi, y por lo tanto éstos átomos no se observan con el STM [Tománek *et al.*, 1987]. Las dos funciones de onda restantes con la energía de Fermi están concentradas en los átomos β , y pueden expresarse como una combinación lineal simétrica y antisimétrica de los vectores de onda orientados hacia las esquinas de la zona de Brillouin hexagonal. Se puede

escoger a un átomo β como el origen de la red de grafito. Ambas soluciones simétricas y antisimétricas a la energía de Fermi están concentradas en los átomos β . Así, si se forma un amarre sencillo con un átomo α , no se esperaría observar ninguna perturbación de largo alcance en la imagen de STM.

VI.2 MODELO DE MIZES Y FOSTER.

Utilizando los argumentos descritos anteriormente, Mizes y Foster simularon imágenes de STM a una altura constante resolviendo el modelo de "fuerte-amarre" ("tight-binding") para las funciones de onda al nivel de Fermi con átomos adsorbidos en la superficie de grafito [Mizes y Foster, 1989]. Este modelo considera una interacción débil entre átomos vecinos, donde los orbitales atómicos (cada uno localizado en un átomo particular) se combinan linealmente para representar un estado a lo largo del cristal, y el potencial $V(\mathbf{r})$ también tendrá la periodicidad del cristal.

No es el propósito del presente trabajo profundizar en los conceptos matemáticos del modelo de "fuerte-amarre", únicamente se concentrará en los resultados obtenidos por los autores.

Mizes y Foster encontraron que la geometría de la superred simulada varía en función del ángulo polar alrededor del adsorbato. En algunas direcciones, el efecto del defecto es incrementar la altura aparente de cada tercer átomo, mientras que en otras direcciones produce una distorsión superperiódica de los átomos.

Los autores sugieren que los cambios en la densidad de carga cerca

de un adsorbato (u otro defecto) se deben a la interferencia entre la función de onda normal y las ondas dispersadas por el defecto.

En la figura 25 se muestran las simulaciones hechas por Mizes y Foster, que corresponden a defectos múltiples con cuatro arreglos diferentes en las posiciones de los adsorbatos.

Para un solo defecto (átomo adsorbido) en la superficie, la superestructura simulada presenta simetría triangular.

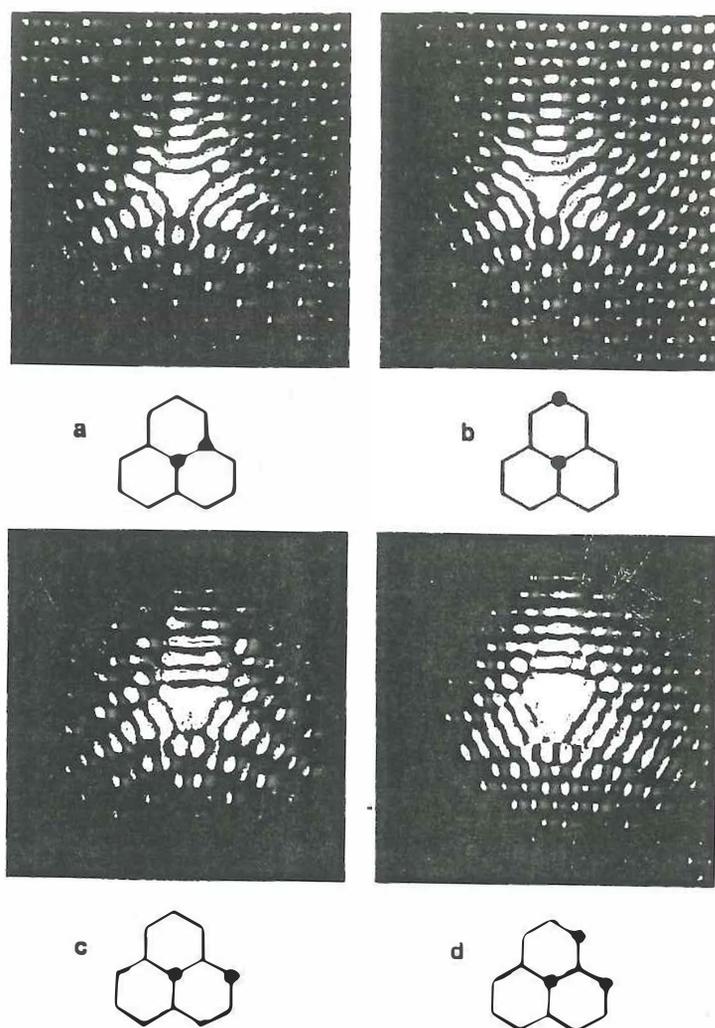


Figura 25. Simulaciones de imágenes de STM para dos y tres adsorbatos sobre la superficie de grafito utilizando el modelo de "fuerte amarre" [tomado de Mizes y Foster, 1989].

En las imágenes (a)-(c) de la figura 25, los defectos rompen la simetría rotacional tres de la red del grafito, dejando únicamente simetría de reflexión a través de un solo plano. En la figura 25(d), el acoplamiento de los adsorbatos mantiene la simetría rotacional tres, produciendo una superestructura de la densidad electrónica con la misma simetría. Esto sugiere, según ellos, un mecanismo de identificación de los adsorbatos, *i.e.*, la superred debe reflejar la simetría de los mismos.

El modelo de "fuerte-amarre" explica sólo algunos de los detalles encontrados en las imágenes experimentales de STM.

Xhie *et al.* [1991], reportan hasta diez superestructuras diferentes encontradas alrededor de cúmulos de Pt evaporados sobre HOPG.

Estos autores hacen un análisis por transformada de Fourier de sus imágenes, pero no explican el origen de tales superestructuras. Encuentran que las principales componentes de Fourier tienen diferentes intensidades y fases en diferentes direcciones, pero todas (a excepción de una superestructura) con una periodicidad de $1.5a$ (a es el parámetro de red del grafito, igual a 2.46Å) y están rotadas 30° con respecto a la red del grafito. Los mismos autores descartan la posibilidad de que estas superestructuras sean artificios generados por puntas múltiples del microscopio o por una reconstrucción de la superficie.

VI.3 MODELO DE SHEDD Y RUSSELL.

Por otro lado, Shedd y Russell introducen un modelo sencillo que puede explicar las superestructuras más comunmente observadas en STM [Shedd y Russell, 1992].

En su modelo, los investigadores ignoran la orientación que pueda tener el defecto dispersor, y sólo consideran los efectos de interferencia de las ondas superficiales permitidas, *i.e.*, suponen que la modulación en la densidad de carga alrededor de un defecto es producto de la interferencia de la función de onda normal y las ondas dispersadas por el defecto. Reportan que pueden simular dos de las diez o más superestructuras comunmente observadas por STM, sugiriendo que el modelo simple que proponen puede extenderse para simular otras superestructuras complicadas.

En la figura 26 se ilustra la relación entre la red de grafito (átomos β) y dos superestructuras comunes observadas por STM. El arreglo de hexágonos grandes se muestra en la figura 26(b), y la imagen inversa de hexágonos pequeños o de panal se muestra en (c).

El arreglo de la figura 25(b) tiene la estructura $\sqrt{3}dx\sqrt{3}d-30^\circ$, con respecto a la estructura del grafito. d es la distancia entre vecinos igual a 2.46Å.

Como ya se mencionó, existe una no-equivalencia entre átomos α y átomos β del grafito. Sólo los electrones de los átomos β tiene un estado cercano al nivel de Fermi [Tománek *et al.*, 1987].

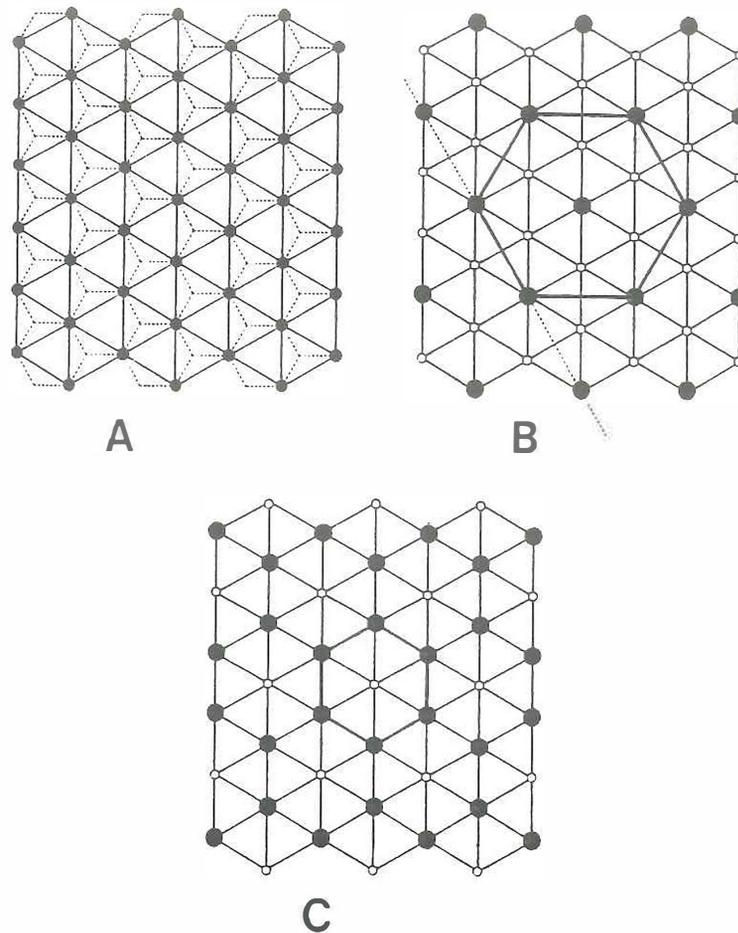


Figura 26. Diagramas de imágenes de STM para el grafito normal (a) y dos superredes típicas (b) y (c). Los puntos grandes corresponden a regiones de alta densidad electrónica. En (b), la distancia entre puntos de alta densidad es $\sqrt{3}$ veces la distancia normal d . La imagen en (c) es la inversa de (b). [tomada de Shedd y Russell, 1992].

Las bandas de valencia y conducción para los electrones de los átomos β se unen en la energía de Fermi para vectores \mathbf{k} en las esquinas de la zona de Brillouin para la superficie hexagonal del grafito. Son estos estados de las esquinas de la zona los que proveen los electrones que dominan la corriente de tunelamiento [Tersoff, 1986].

La figura 27 muestra la relación entre la red del grafito, la imagen de STM del grafito, y las direcciones y longitudes de onda de las ondas planas permitidas. La zona de Brillouin del grafito es un hexágono rotado 30° con respecto a la red real hexagonal. Los seis vectores de Fermi se extienden del punto Γ hacia las esquinas del hexágono, como se muestra en la figura 27(b), una distancia:

$$k_F = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \quad (10)$$

donde a es la distancia entre un átomo α (β) a un átomo β (α).

Como las funciones de onda están centradas en los sitios β , y la imagen de STM corresponde a la red de átomos β , es conveniente hacer una conversión a unidades de distancia relativas a la red de sitios β .

La distancia entre sitios β vecinos (d_β) es $\sqrt{3}a$, que nos permite reescribir la magnitud del vector de Fermi como:

$$k_F = \frac{4\pi}{3d_\beta} \quad (11)$$

con una longitud de onda asociada:

$$\lambda_F = \frac{3}{2} d_\beta \quad (12)$$

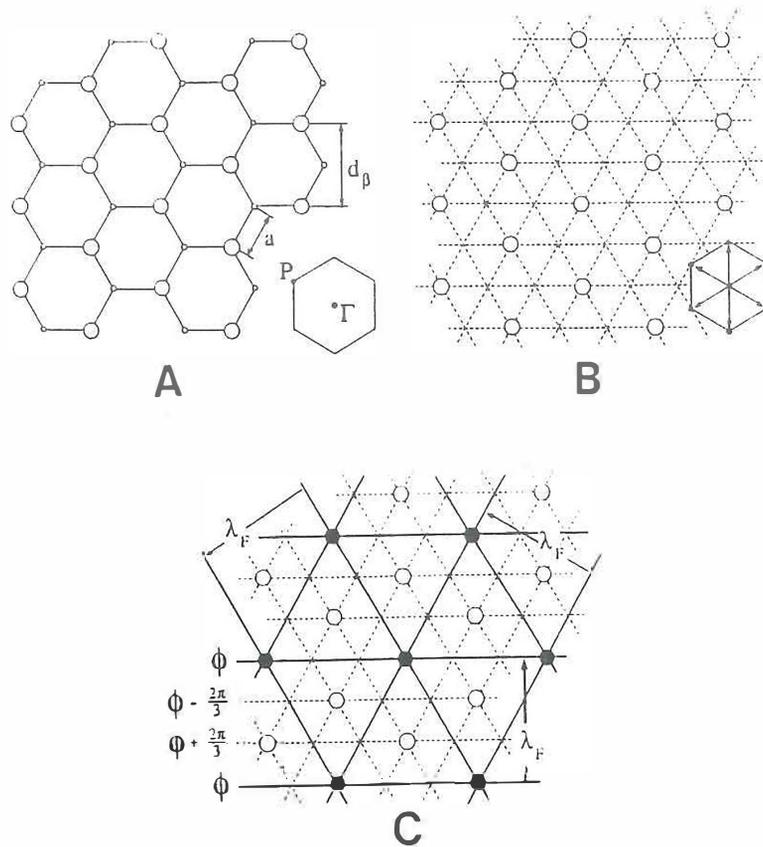


Figura 27. (a) Red hexagonal del grafito y su zona de Brillouin asociada. Las posiciones α y β se muestran con tamaños diferentes. (b) Los vectores de Fermi se extienden hacia las esquinas de la zona. Las líneas punteadas representan frentes de onda perpendiculares a las direcciones de propagación. (c) Las líneas gruesas representan frentes de onda con una misma fase. Posiciones de la red en fase con el sitio central se muestran con círculos negros. A lo largo de una fila β , cada tercer sitio de la red está en fase [tomada de Shedd y Russell, 1992].

Como se muestra en la figura 27(b), los vectores de Fermi (y por lo tanto las direcciones de propagación de las funciones de onda) están orientados paralelos a las filas de sitios β de la red. Cuando una onda se propaga a lo largo de una fila de sitios β , el frente de onda es perpendicular a tal fila, con una separación de $\frac{3}{2}d_\beta$ entre frentes de onda de igual fase. Este espaciamiento se ilustra en la figura 27(c) con líneas gruesas.

Como lo hizo notar Tersoff, las imágenes de STM adquiridas a bajos voltajes de polarización registran la densidad de carga debido a funciones de onda de estados individuales cercanos al nivel de Fermi [Tersoff, 1986].

El hecho de que estos estados ocurran para un conjunto limitado de vectores \mathbf{k} simplifica el proceso de construir funciones de onda viables. Siguiendo el método descrito por Mizes y Foster, Shedd y Russell proponen que los electrones en el nivel de Fermi pueden describirse por dos funciones de onda compuestas de una combinación lineal de funciones simétricas y antisimétricas con seis ondas planas que tengan la orientación y la longitud de onda de los vectores de Fermi. Una suma de cosenos pueden representar la función de onda simétrica ψ_s , y una suma de senos la función de onda antisimétrica ψ_a .

La forma explícita de estas funciones de onda son:

$$\psi_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 a_i \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) \quad (13)$$

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 b_i \text{sen}(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) \quad (14)$$

donde:

$$\mathbf{k}_1 = \frac{4\pi}{3d_\beta} \mathbf{y}, \quad \mathbf{k}_2 = \frac{4\pi}{3d_\beta} \left(-\frac{1}{2} \sqrt{3} \mathbf{x} - \frac{1}{2} \mathbf{y} \right)$$

$$\mathbf{k}_3 = \frac{4\pi}{3d_\beta} \left(\frac{1}{2} \sqrt{3} \mathbf{x} - \frac{1}{2} \mathbf{y} \right) \quad (15)$$

con coeficientes a_i y b_i normalmente iguales en magnitud.

La densidad electrónica en función de la posición ($\psi_s^2 + \psi_a^2$) la escribimos a partir de las expresiones (13) y (14) como:

$$\psi_s^2(\mathbf{r}) + \psi_a^2(\mathbf{r}) = \left[\sum_{i=1}^3 a_i \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) \right]^2 + \left[\sum_{i=1}^3 b_i \text{sen}(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) \right]^2 \quad (16)$$

La distribución de densidad electrónica asociada a estas dos funciones debe resultar en regiones equivalentes con alta densidad en

todos los sitios β . En la figura 28 se muestra un diagrama de las posiciones β de la red de grafito y una imagen generada por computadora de la función de densidad (16) en función de la posición, para una región cuadrada de grafito de $8d_{\beta}$ ($\approx 20\text{\AA}$) por lado. Se puede apreciar en la figura 28(b) que las regiones brillantes, que representan zonas de alta densidad electrónica, corresponden a sitios β .

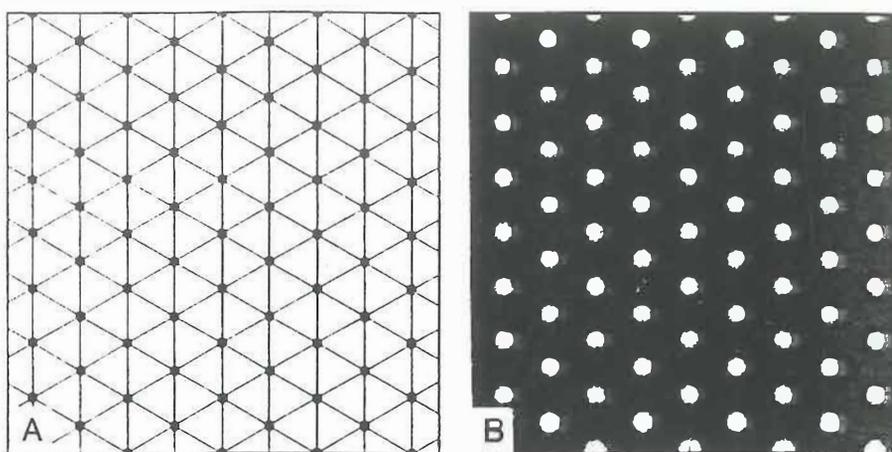


Figura 28. (a) Diagrama de las posiciones β para una región de $20 \times 20 \text{\AA}$ de la red de grafito. (b) imagen de la densidad electrónica calculada en función de la posición para electrones en la energía de Fermi [tomada de Shedd y Russell, 1992].

Con estas bases, Shedd y Russell, siguiendo la sugerencia de que la modulación de la densidad electrónica en el grafito alrededor de algún defecto o adsorbato se debe a la interferencia entre la función de onda

normal y la dispersada por el defecto, simularon imágenes de STM utilizando la expresión (16), variando las magnitudes de los coeficientes a_i , b_i . Aumentar la magnitud de uno o más de estos coeficientes simularía una interferencia constructiva, *i.e.*, las funciones de onda normal y dispersada se suman en fase aumentando su amplitud. Similarmente, disminuyendo la magnitud de los coeficientes podemos simular interferencia destructiva de dos ondas en fase.

Las imágenes de la figura 29 son dos simulaciones obtenidas por Shedd y Russell utilizando este modelo sencillo para las funciones de onda de los electrones al nivel de Fermi. Se puede apreciar una excelente reproducción de las imágenes experimentales [figuras 29(b) y 29(d)].

Es sorprendente que estos sencillos patrones de interferencia reproduzcan tan bien las imágenes más comúnmente observadas de superestructuras, dando argumentos a favor de la hipótesis de que las superestructuras en el grafito "son" manifestaciones de interferencia entre funciones de onda normales y dispersadas de los electrones.

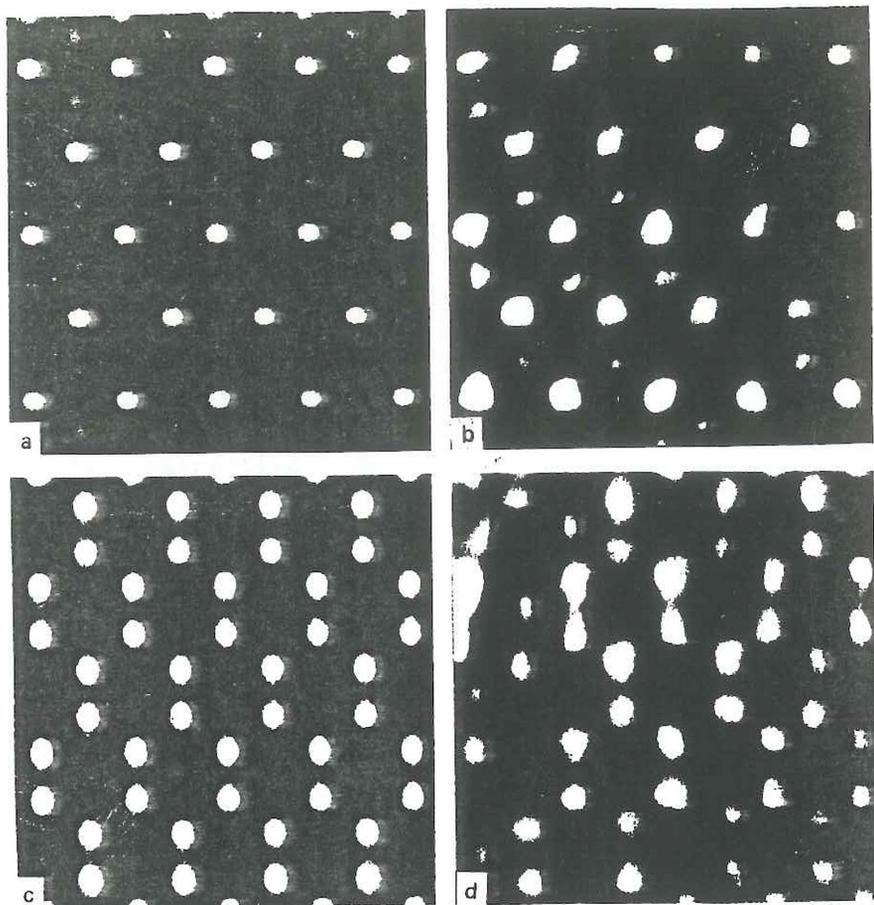


Figura 29. Comparación entre patrones de interferencia calculados con imágenes de STM. (a) Densidad electrónica calculada simulando interferencia constructiva doblando la amplitud del coeficiente de una componente de la función de onda y (b) imagen experimental de la superficie de grafito cercana a un cúmulo de Au. (c) Similar a (a), con un coeficiente igual a cero, simulando interferencia destructiva en una componente de la función de onda. (d) imagen experimental de STM. Todas las regiones son de $20 \times 20 \text{ \AA}$ [tomada Shedd y Russell, 1992].

VII MODELO GENERALIZADO DE INTERFERENCIA ELECTRÓNICA PARA LAS SUPERRESTRUCTURAS EN GRAFITO.

El modelo de Shedd y Russell para la funciones de onda electrónicas, aunque resulta atractivo por su simplicidad, no puede simular otras superestructuras más complejas como las reportadas por Xhie *et al.* La razón es sencilla. Las expresiones que proponen para las funciones de onda [ecuaciones (13) y (14)], únicamente representan interferencia constructiva o destructiva de dos o más ondas que tienen un desfase de 0° o 180° , que es un caso especial del proceso de interferencia en general. Una onda dispersada no necesariamente estará en fase con la onda normal al momento de interferir. Como lo expresaron los autores en su artículo: "*...es cierto que sitios dispersores generalmente dan como resultado patrones de interferencia más complicados que los patrones de interferencia constructiva o destructiva resultantes de una sola componente*".

Para solucionar el problema, y éste es el propósito del presente trabajo, las expresiones de las funciones de onda, deben incluir un término de fase para cada componente. Al hacer esto, encontramos que un mayor número de superestructuras pueden simularse generalizando el modelo de Shedd y Russell (que a la vez se basa en una idea de Mizes y Foster).

Para ésto, reescribimos las expresiones (13) y (14) para las funciones de onda agregando un término de fase (ϕ_i y θ_i), de la siguiente forma:

$$\psi_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 a_i \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} + \phi_i) \quad (17)$$

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 b_i \sin(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} + \theta_i) \quad (18)$$

De igual manera, la expresión para la densidad electrónica en función de la posición \mathbf{r} en la superficie del grafito [ecuación (13)] ahora tendrá la forma:

$$\begin{aligned} \psi_s^2(\mathbf{r}) + \psi_a^2(\mathbf{r}) = & \left[\sum_{i=1}^3 a_i \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} + \phi_i) \right]^2 + \\ & \left[\sum_{i=1}^3 b_i \sin(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} + \theta_i) \right]^2 \end{aligned} \quad (19)$$

Hay que recordar que cada uno de los términos en las sumatorias de la ecuación (19) representa el resultado neto de la interferencia de dos o más ondas, dispersadas y normales, que generalmente tendrán una fase y una magnitud arbitrarias.

Para efectuar la simulación de imágenes utilizando la expresión

(19), se escribió un programa para un computador PC en lenguaje "C". Los parámetros de entrada son los coeficientes a_i y b_i , las respectivas fases ϕ_i y θ_i , el tamaño (en angstroms) del área de la superficie de grafito, el parámetro de red del grafito (2.46Å), el tamaño de la imagen generada (en pixeles) en las direcciones X y Y, y el nombre del archivo donde se guardarán los datos obtenidos.

El tiempo consumido por la computadora está en función principalmente del número de renglones y columnas deseadas para la imagen simulada. Para una imagen de 150 columnas y 150 renglones, típicamente se requieren aproximadamente 3 segundos en una computadora PC-486 de 33MHz.

VII.1 SIMULACIONES.

Como punto de inicio, se intentó simular las superestructuras experimentales observadas por Xhie *et al.*, que son patrones más complicados que las dos imágenes simuladas por Shedd y Russell. En algunos casos, se presentarán imágenes experimentales obtenidas en nuestro laboratorio de las muestras de Pt/HOPG.

La figura 30 muestra una imagen experimental de STM típica de superestructuras en la superficie de grafito. El cúmulo, aunque no bien definido estructuralmente, consiste de unos cuantos átomos de Pt.

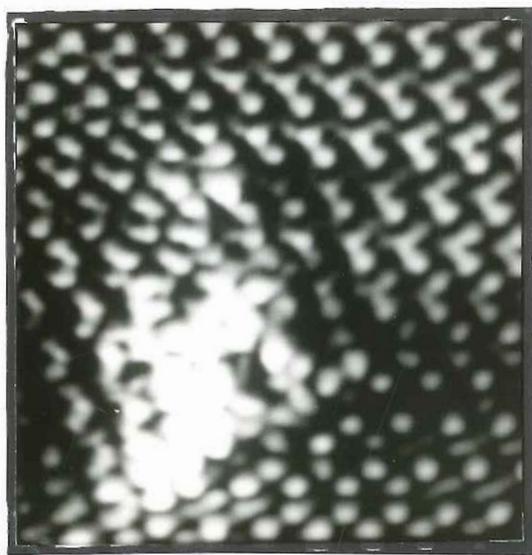


Figura 30. Imagen experimental de STM de $40\text{\AA} \times 40\text{\AA}$ de un cúmulo de Pt sobre HOPG rodeado de una superestructura con diferentes patrones. Parámetros de tunelamiento: $V=20\text{mV}$, $I=2\text{nA}$.

Pueden observarse diferentes superestructuras alrededor del cúmulo cuyas formas varían en función del ángulo polar y con un decaimiento radial entre 15Å y 40Å.

La imagen en la figura 31(a) corresponde a una superestructura encontrada alrededor de una partícula de Pt evaporada sobre grafito y reportada por Xhie *et al.*, con su correspondiente modelo esquemático.

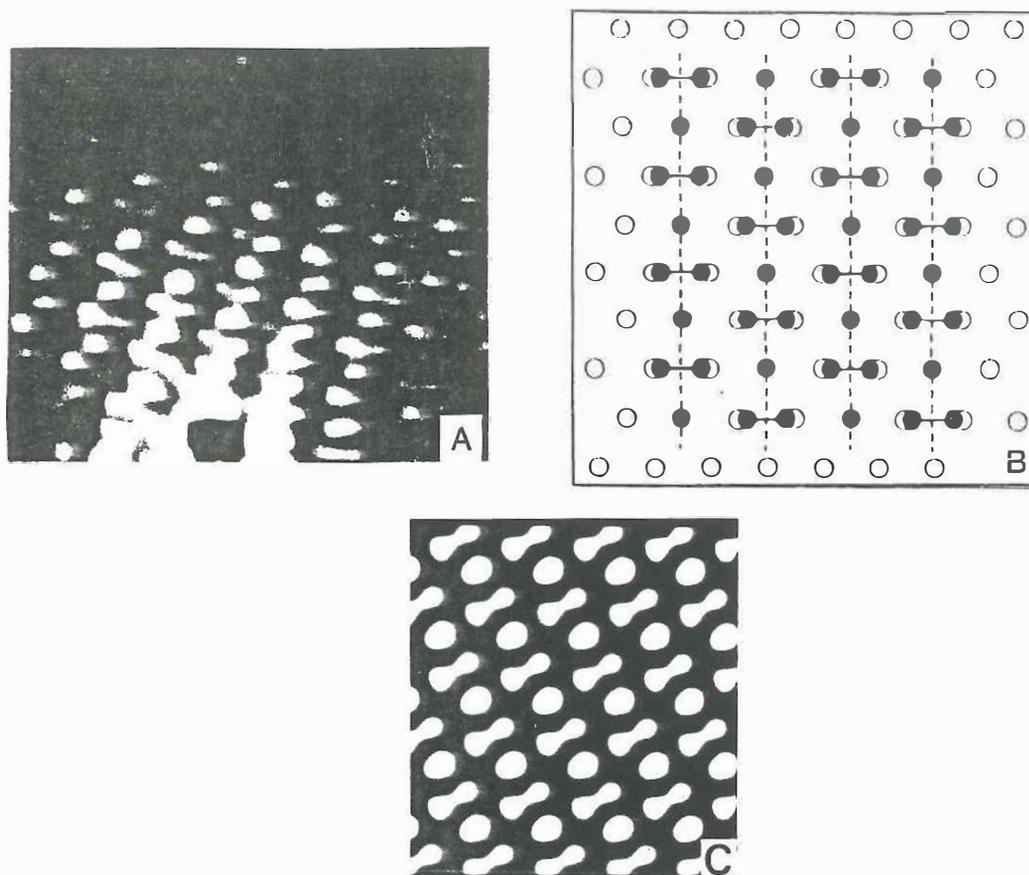


Figura 31. Comparación entre una superestructura observada por STM (a) y la imagen simulada (c). En (b) se muestra un modelo esquemático de las posiciones atómicas perturbadas (círculos negros) y los sitios no perturbados (círculos blancos) de la red del grafito. La separación entre filas, representadas por la línea punteada en (b), es de 1.5 veces el parámetro de red del grafito. La imagen (b) corresponde a un área de $20 \times 20 \text{ \AA}$ [(a) y (b) tomadas de Xhie *et al.*, 1991].

En la figura 31(b), los círculos abiertos representan las posiciones no perturbadas de los átomos de grafito, y los círculos negros representan las posiciones de los puntos brillantes en la imagen de STM. La figura 31(c) es una imagen simulada a partir de la nueva función de densidad propuesta [ecuación (19)], con valores de coeficientes: $a_1 = a_2 = 2$, $a_3 = b_1 = 1$, $\phi_i = \theta_i = 0^\circ$. Se puede notar en esta última imagen la forma alternada en las posiciones de los puntos brillantes a lo largo de una fila. La separación entre filas en la imagen simulada es de $1.5d_\beta$, valor que coincide con la imagen experimental.

La imagen en la figura 32(a) corresponde a otra superestructura conocida con su correspondiente modelo esquemático. La figura 32(c) es la imagen simulada. La separación entre filas, representadas por líneas punteadas en (b) es $1.5d_\beta$. La figura 33(a) muestra una superestructura similar a la presentada en la figura 31. Las filas brillantes tienen una orientación de 30° con respecto a la red del grafito y una separación entre ellas de $1.5d_\beta$. La imagen simulada se presenta en (c), que se calculó con los siguientes parámetros: $a_1 = a_2 = b_1 = 1$, $a_3 = -1$ (este último parámetro equivale a $a_3 = 1$, $\phi_3 = 180^\circ$).

La gráfica en (b) es un corte transversal a lo largo de la línea A-B, la flecha indica dónde los máximos aparecen como uno solo. Esto no quiere decir que los átomos se han acercado uno al otro, simplemente por el hecho de que no pueden estar tan juntos.

Debemos recordar que la imagen de STM registra la densidad electrónica local, y que los puntos brillantes sólo indican una región de alta densidad electrónica. La imagen de STM, en algunos casos, corresponde a la estructura de la red de una manera directa (como es el

caso de los semiconductores, donde sus estados electrónicos están más localizados).

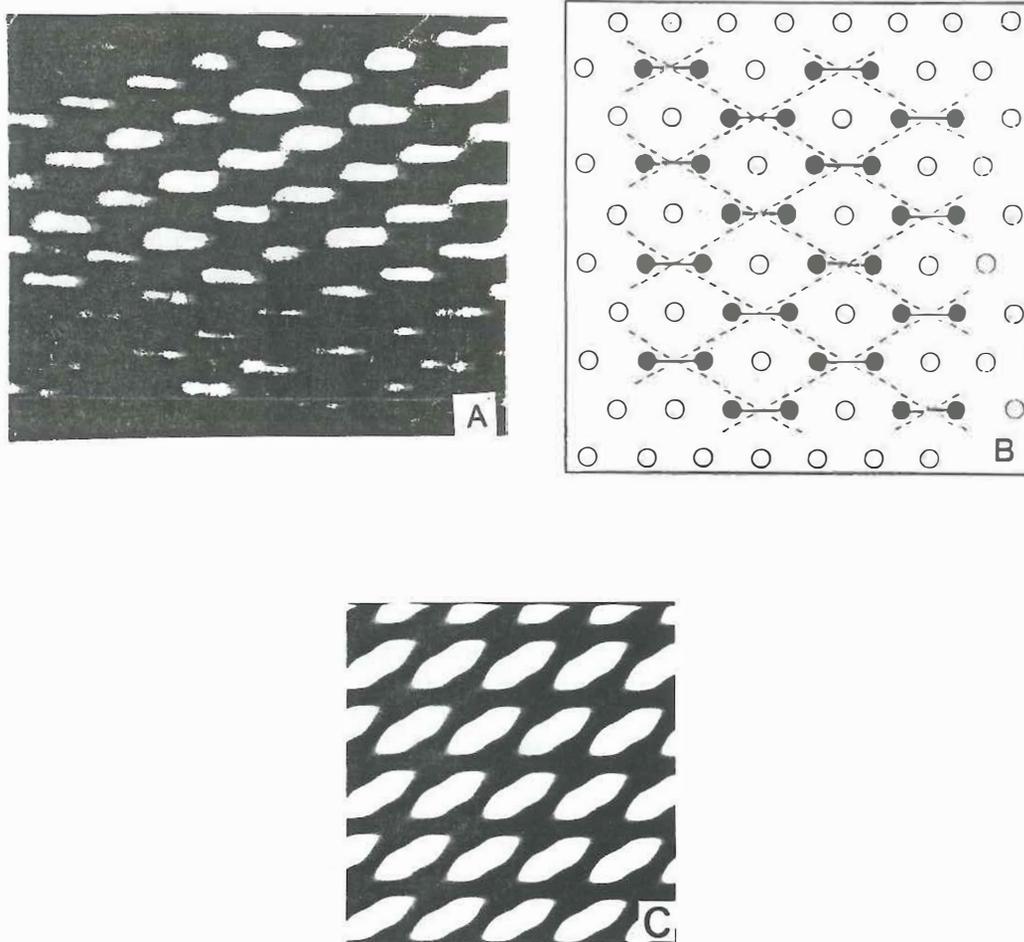


Figura 32. Superestructura observada por STM (a) y la imagen simulada (c). En (b) se muestra un modelo esquemático de las posiciones atómicas. La separación entre filas, representadas por la línea punteada en (b), es de $1.5d$. La imagen (b) corresponde a un área de $20 \times 20 \text{ \AA}$ [(a) y (b) tomadas de Xhie *et al.*, 1991].

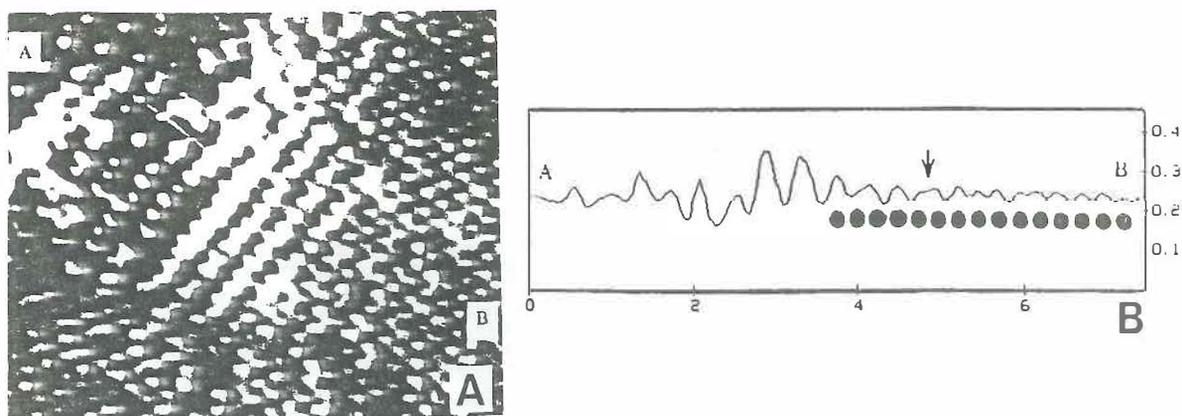


Figura 33. Superestructura con una orientación de 30° con respecto a la red del grafito. (b) corte transversal a lo largo de la línea AB. Los círculos negros indican las posiciones atómicas de los sitios β . La flecha indica el lugar donde se empiezan a fusionar dos picos. En (c) tenemos la imagen simulada en un área de $20 \times 20 \text{ \AA}$. [(a) y (b) tomadas de Xhie *et al.*, 1991].

En la figura 34 se muestra una superestructura interesante con dos formas diferentes en el patrón de interferencia. Dentro de una misma celda de la superred puede haber una diferencia de intensidades.

Las figuras 35 y 36 muestran otras superestructuras con su respectiva imagen simulada.

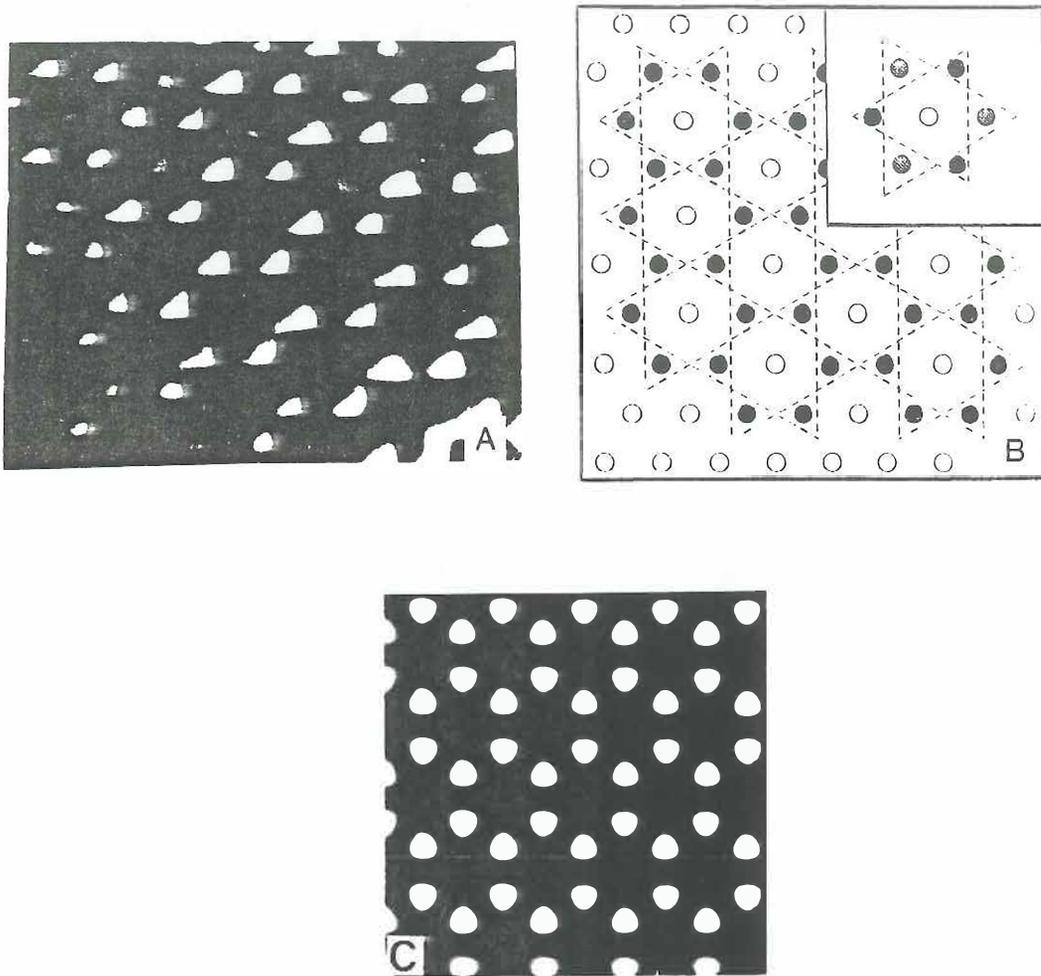


Figura 34. Superestructura hexagonal de panal con periodicidad de $\sqrt{3}d \times \sqrt{3}d - R30^\circ$. (b) Dos posibilidades de este tipo de patrones con intensidades diferentes. (c) muestra la imagen simulada. [(a) y (b) tomadas de Xhie *et al.*, 1991].

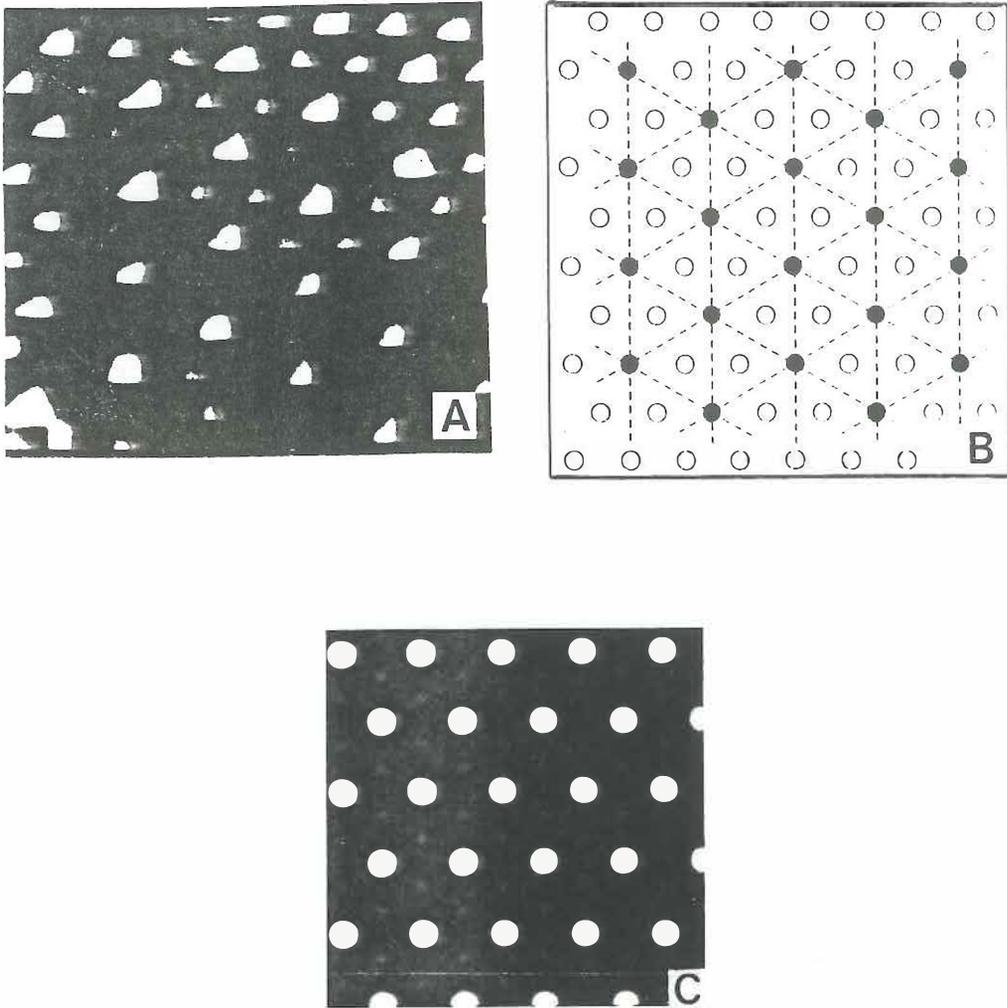


Figura 35. Superestructura de hexágono relleno con periodicidad de $\sqrt{3}d \times \sqrt{3}d - R30^\circ$. (b) Modelo esquemático de las posiciones atómicas. (c) Imagen simulada [(a) y (b) tomadas de Xhie *et al.*, 1991].

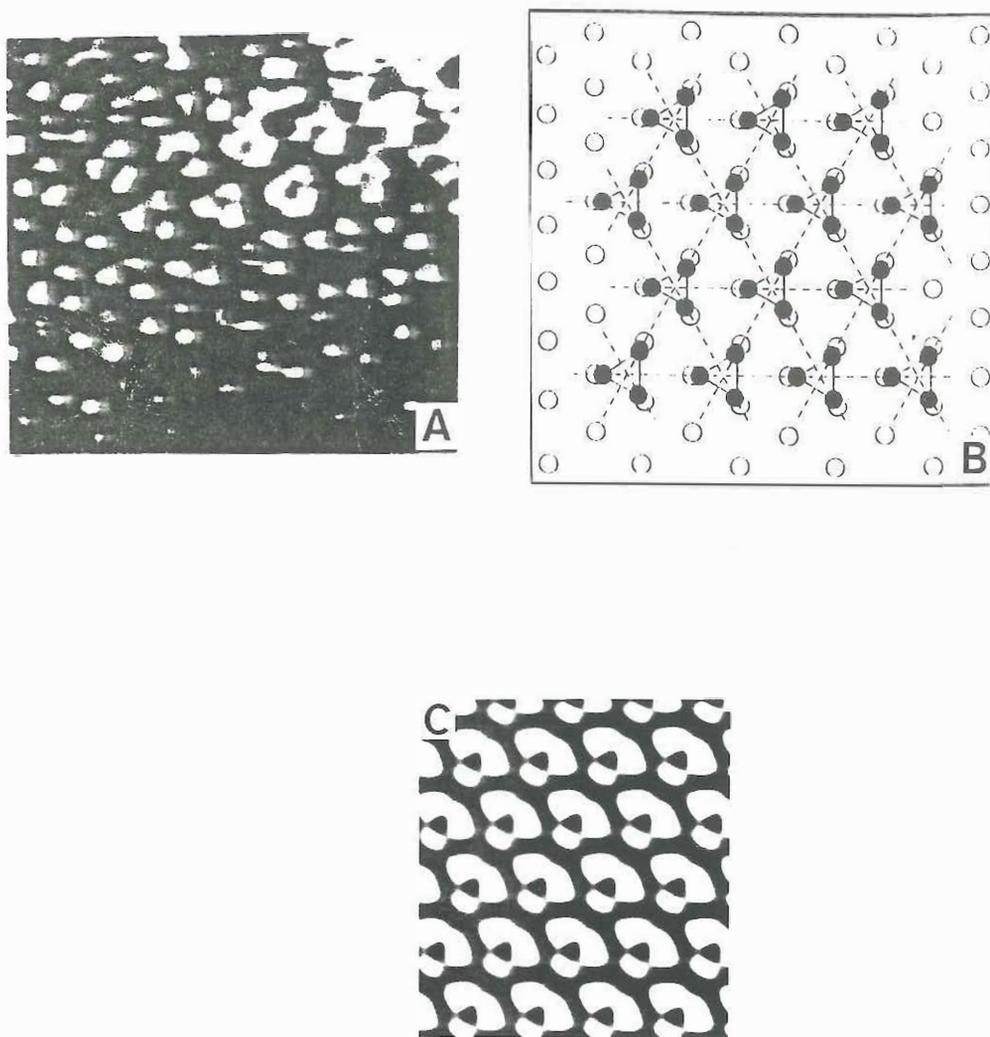


Figura 36. (a) Imagen experimental con superestructuras en forma de donas alrededor de una partícula de Pt con el modelo esquemático (b). (c) Simulación calculada. [(a) y (b) tomadas de Xhie *et al.*, 1991].

Hasta ahora, todas las imágenes simuladas se han calculado manteniendo los parámetros constantes en toda el área calculada. Para una simulación más realista se puede considerar la variación de algunos coeficientes dentro del área calculada, para explicar por ejemplo, los diferentes patrones observados en función del ángulo polar alrededor de la partícula, o conforme uno se aleja de la partícula o defecto.

La figura 37(a) muestra una superestructura simulada variando el coeficiente a_1 de la expresión (19) desde $a_1 = -1$ hasta $a_1 = +1$. Este coeficiente está asociado a la función de onda simétrica con vector \mathbf{k}_1 en la dirección vertical en la imagen, y por lo tanto las variaciones en intensidad debidas a la interferencia ocurren en esa misma dirección vertical.

Nótese que la superestructura en la parte superior tiene forma similar a la figura 32, pasando a una forma similar a la figura 35(c), y haciendo la transición finalmente al patrón hexagonal del grafito en la parte inferior de la figura.

Podemos darle un sentido físico a la imagen de la figura 37(a). Definimos, por conveniencia, que el elemento dispersor se encuentra en la parte superior de la imagen; por lo tanto, la onda dispersada deberá ir disminuyendo en amplitud (por algún proceso disipativo) conforme se aleja de la parte superior. Este efecto se puede apreciar analizando la componente correspondiente al coeficiente a_1 de la expresión (19), llamémosla $\psi_{s,1}$, y descomponiéndola en dos contribuciones, la función de onda normal y la función de onda dispersada:

$$\psi_{s,1} = a_1 \cos(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} + \phi_1) = \psi_{\text{normal}} + \psi_{\text{disper}} \quad (20)$$

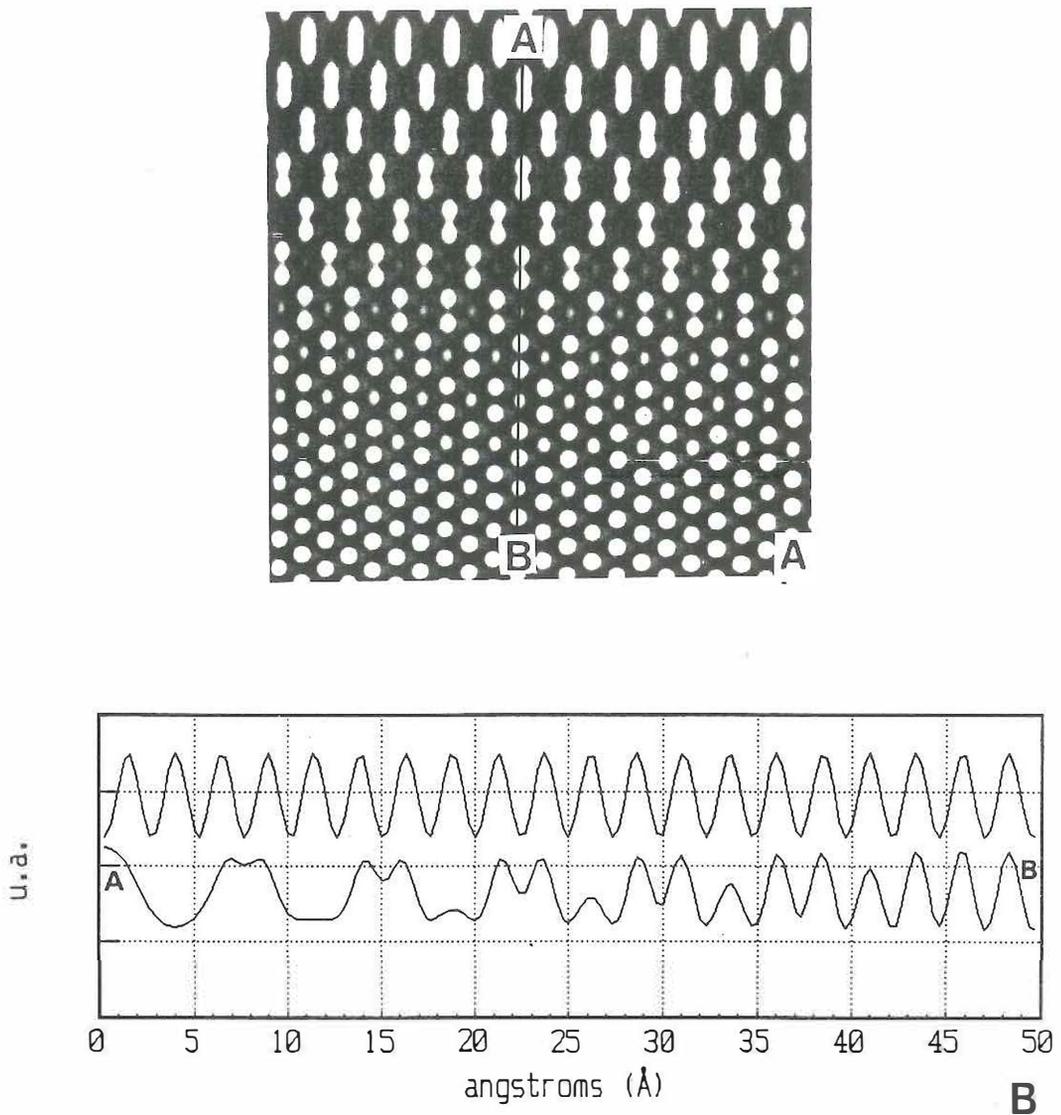


Figura 37. (a) Simulación de una superestructura variando la magnitud de coeficiente a_1 en el intervalo $-1 < a_1 < +1$. (b) cortes transversales a lo largo de la línea A-B de la imagen (a) (curva inferior) y una superficie no perturbada de grafito (curva superior) a lo largo de los sitios β . Area de (a): $50\text{Å} \times 50\text{Å}$.

Evaluando esta expresión para los valores $-1, 0, +1$ de a_1 , y $\phi_1 = 0^\circ$, correspondiendo a las diferentes regiones de la imagen en la figura 37(a), obtenemos para las funciones normales y dispersadas:

$$\frac{\psi_{s,1}}{a_1 = -1} = \frac{\psi_{\text{normal}}}{-1\cos(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})} + \frac{\psi_{\text{disper}}}{1\cos(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} + 0^\circ) + 2\cos(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} + 180^\circ)} \quad (21.a)$$

$$\frac{\psi_{s,1}}{a_1 = 0} = \frac{\psi_{\text{normal}}}{0} + \frac{\psi_{\text{disper}}}{1\cos(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} + 0^\circ) + 1\cos(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} + 180^\circ)} \quad (21.b)$$

$$\frac{\psi_{s,1}}{a_1 = +1} = \frac{\psi_{\text{normal}}}{+1\cos(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})} + \frac{\psi_{\text{disper}}}{1\cos(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} + 0^\circ) + 0} \quad (21.c)$$

Nótese que la componente dispersada ψ_{disp} va disminuyendo en amplitud de un valor de 2 cuando $a_1 = -1$, hasta un valor de 0, cuando $a_1 = +1$. La componente normal mantiene su amplitud a lo largo de toda la simulación. Esto nos indica es que cada componente en las sumatorias de la ecuación (19) representa el resultado de la interferencia entre una función de onda normal y una dispersada.

La figura 37(b) representa un corte transversal a lo largo de la línea A-B de la figura 37(a). La curva superior representa la densidad de carga del grafito no perturbado, donde los máximos coinciden exactamente

con las posiciones atómicas de los sitios β . La curva inferior (corte transversal A-B) muestra primeramente un sólo máximo (en 0\AA) que empieza a separarse en dos máximos (a 7.5 , 15 , 22.5\AA ...) hasta separarse simétricamente ($>45\text{\AA}$). Comparando los máximos de las dos curvas, la curva A-B da la apariencia de que las posiciones atómicas se han movido con respecto a los sitios β , y que además ha disminuído la distancia que los separa.

Es muy improbable que los átomos realmente se hayan reacomodado debido a la presencia cercana de la partícula metálica o algún defecto, teniendo en algunos casos una separación aparente $<1\text{\AA}$. Los átomos simplemente no puede estar tan cerca uno del otro.

Esto sugiere, como lo afirman algunos investigadores [Xhie *et al.*, 1991; Shedd y Russell, 1992], que las superestructuras observadas por STM son modulaciones periódicas de la densidad electrónica, y no corresponden a una reconstrucción real de la superficie.

En las figuras 38 y 39 se muestran otros casos similares al de la figura 37. En estos ejemplos, las regiones de máxima intensidad sí coinciden con posiciones atómicas de los sitios β .

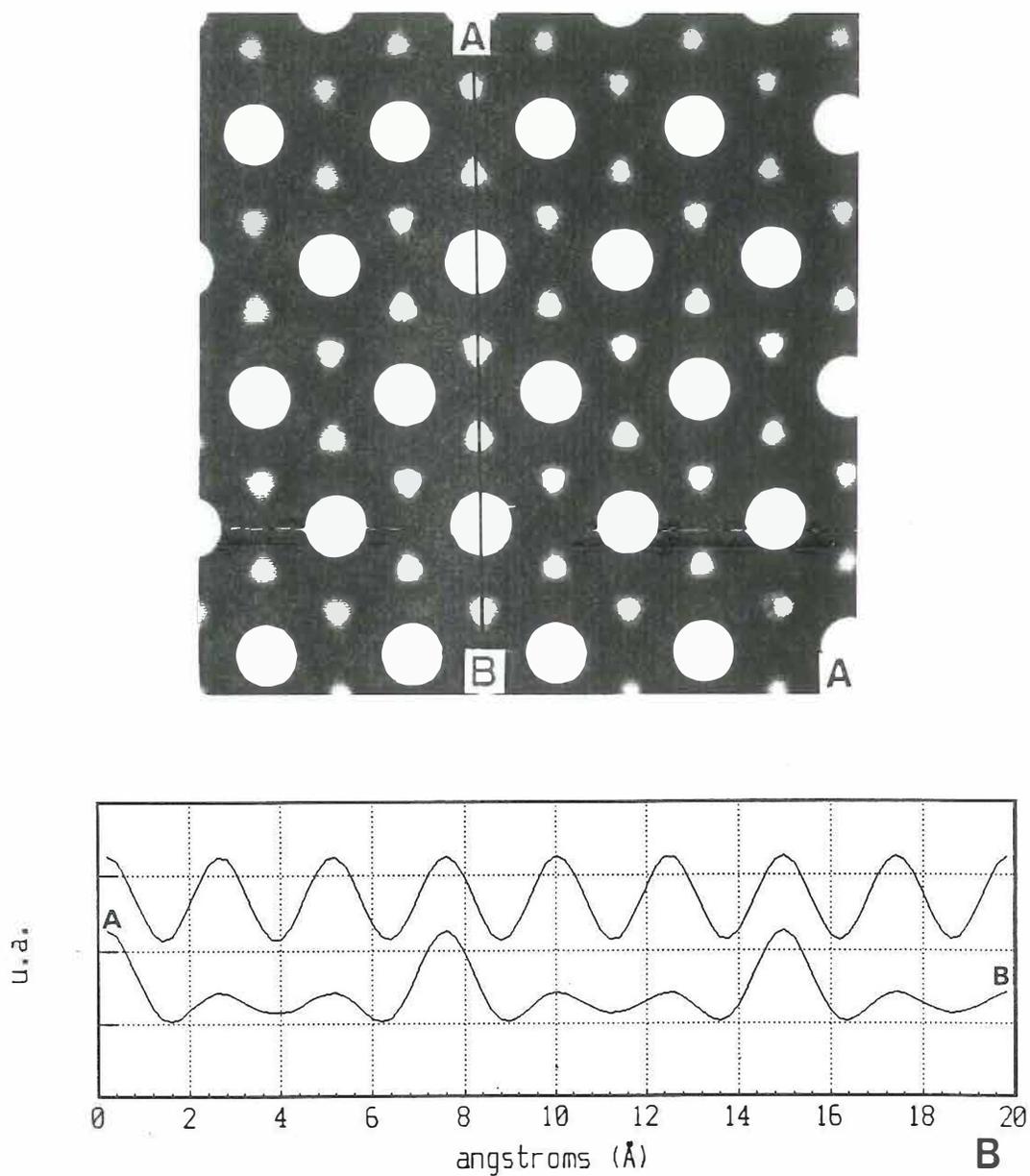


Figura 38. (a) Simulación de una superestructura con interferencia constructiva ($2l=2$). (b) cortes transversales a lo largo de la línea A-B de la imagen (a) (curva inferior) y una superficie no perturbada de grafito (curva superior) a lo largo de los sitios β . Area representada: $20\text{\AA} \times 20\text{\AA}$.

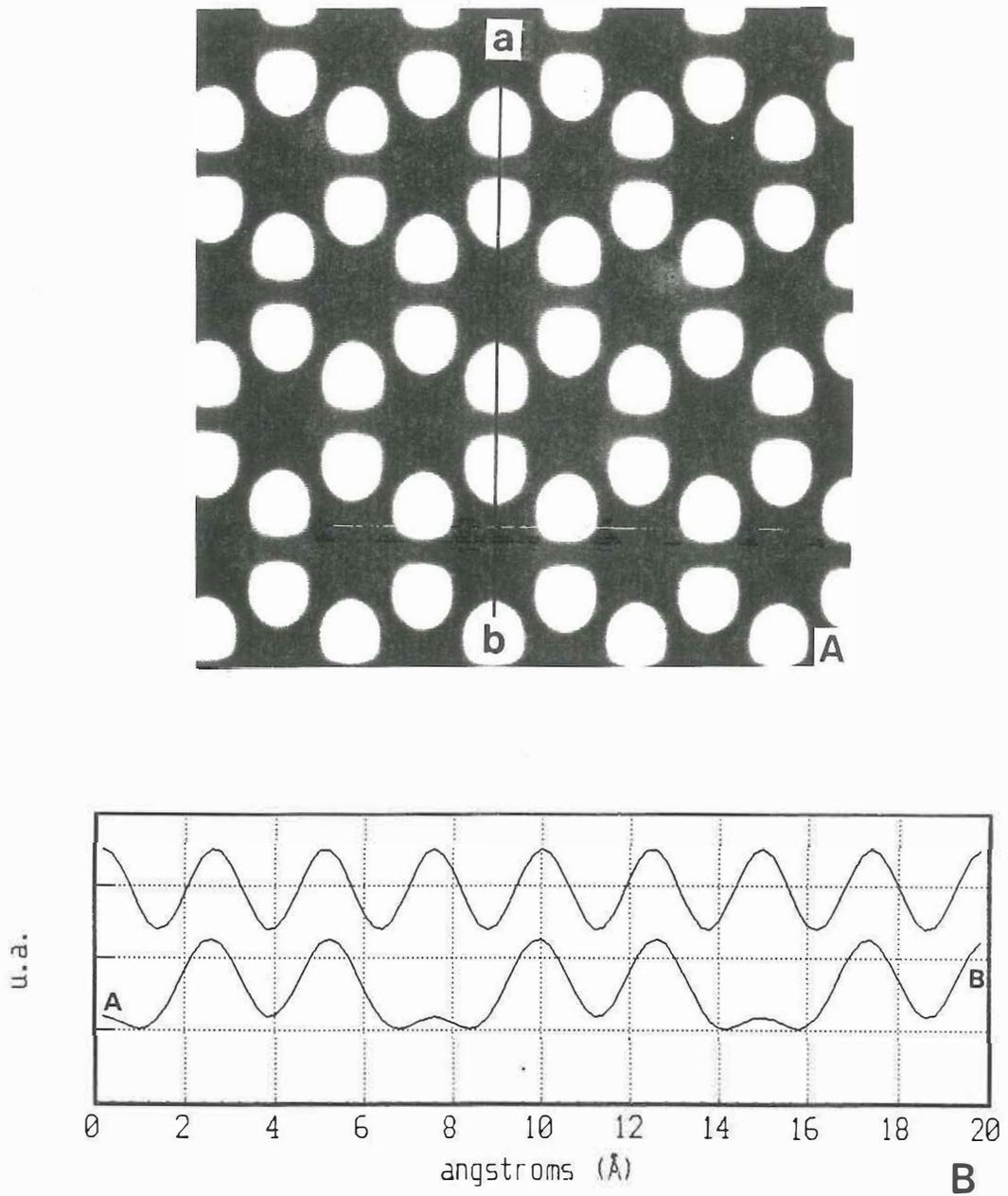


Figura 39. (a) Simulación de una superestructura con interferencia destructiva ($a_1=0$). (b) cortes transversales a lo largo de la línea A-B de la imagen (curva inferior) y una superficie no perturbada de grafito (curva superior) a lo largo de los sitios β . Area representada: $20\text{\AA} \times 20\text{\AA}$.

CONCLUSIONES.

En este trabajo se detallaron los resultados obtenidos del estudio de películas delgadas metálicas utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido por efecto túnel. En particular, se estudiaron depósitos de Pt y Au, sobre sustratos de mica y grafito tipo HOPG a diferentes temperaturas de depósito y con tratamientos de horneado.

Se observó la dependencia de la morfología de la película depositada con la temperatura del sustrato. En el caso de Au/mica evaporada a temperatura ambiente, la película crecida resultó policristalina, con un diámetro promedio de 140\AA para los cristalitos. Según la gráfica de la figura 10(c) no se espera que su tamaño aumente significativamente con el espesor de la película. En cambio, para un sustrato a temperatura alta, la película metálica presentó una superficie más lisa con grandes extensiones planas. Esto se debe al aumento de la movilidad de los átomos condensados en la superficie. En el caso de Au/HOPG, la película presentaba menos defectos, terrazas de mayor extensión lateral, y una mayor densidad de escalones que la de Au/mica. La superficie de la mica tiene una mayor densidad de defectos y puede ir acompañada de fuertes cargas electrostáticas al momento de clivarse, generando posibles centros de nucleación [Poppa y Elliot, 1971]. Estudios de espectroscopía Auger de la interfaz Au/mica revelaron la presencia de contaminantes, atribuibles al proceso de clivaje en aire, que también contribuye a una mayor rugosidad de la película depositada.

En la superficie Au(111) del sistema Au/HOPG, se observó el fenómeno

de difusión superficial al observar el decaimiento de islas monoatómicas en un intervalo de tiempo del orden de minutos. Este proceso está limitado no por la rapidez de difusión de átomos sobre una terraza, sino por la velocidad de desprendimiento de átomos de las orillas de las islas, y es acelerado por la presencia de adsorbatos en la superficie.

Los depósitos de Pt sobre grafito fueron del orden de monocapas. Utilizando la técnica de STM se observó una doble densidad de partículas en la superficie HOPG. Algunas zonas mostraban aglomeraciones de miles de \AA de extensión con diámetros de partículas entre 50\AA y 100\AA , particularmente alrededor de escalones y otros defectos, encontrándose también zonas de baja densidad de partículas con diámetros menores de 25\AA . Estos resultados coinciden con los reportados por Clark y Kesmodel [1993]. Comparando la distribución de tamaño de partículas entre una película sin hornear y otra horneada a 335°C por 8 horas, no se encontró cambio significativo en su distribución. Resultado que es cualitativamente congruente con la gráfica de la figura 10(d) para una película muy delgada.

El análisis de una muestra 32 meses después de la evaporación no mostró cambio significativo en la morfología y distribución de tamaño de las partículas. Lo que sugiere que la doble densidad de partículas y distribución de tamaños se obtiene durante el proceso de depósito cuando existe una mayor movilidad de los átomos incidentes y cesa cuando los átomos encuentran un centro de nucleación.

La alta movilidad de las partículas metálicas y procesos de difusión se hicieron evidentes en varias imágenes obtenidas. Resultados publicados establecen que existe una interacción débil metal-HOPG, no pudiendo

evaluarse en este trabajo cuál es la contribución por la presencia de la punta del microscopio en estos procesos [Ganz *et al.*, 1989; Müller *et al.*, 1991].

Al analizar imágenes con resolución atómica de pequeños cúmulos con crecimiento epitaxial de Pt sobre HOPG, se encontró una distancia promedio Pt-Pt de 2.58Å, mayor que el parámetro del grafito de 2.46Å, pero menor que el parámetro de red (bulto) del Pt de 2.77Å, indicando una interacción fuerte Pt-Pt [Müller *et al.*, 1991]. Esto no es sorprendente, puesto que se sabe que la distancia átomo-átomo disminuye cuando disminuye el tamaño de la partícula [Wasserman *et al.*, 1972].

En algunos casos, alrededor de partículas de Pt sobre grafito se observaron superestructuras (SS) con variados patrones geométricos que decaían conforme aumentaba la distancia al cúmulo. Las superestructuras observadas tienen una periodicidad de $1.5d_{\beta}$ o una estructura $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^{\circ}$ con respecto a la red del grafito, y también han sido observadas cerca de defectos como escalones y agujeros producidos por bombardeo iónico [Clark y Kesmodel, 1993; Yan *et al.*, 1994].

Se presentó un modelo sencillo para simular las diferentes superestructuras electrónicas observadas por microscopía de tunelamiento. El modelo se basa en la hipótesis de que las superestructuras observadas son producto de la interferencia electrónica entre la función de onda normal y la función de onda dispersada por alguna entidad de las mencionadas anteriormente.

Tersoff demostró que las imágenes de STM del grafito obtenidas con bajos voltaje de polarización, registran las funciones de onda de estados electrónicos individuales cercanos al nivel de Fermi, provocando que la

imagen de STM esté dominada por la estructura electrónica, en lugar de la estructura geométrica. Estos estados ocurren para un conjunto limitado de vectores \mathbf{k} , simplificando el proceso de proponer funciones de onda apropiadas [Tersoff, 1986].

El modelo de interferencia electrónica sugerido por Mizes y Foster y simplificado por Shedd y Russell, propone una combinación lineal de funciones simétricas y antisimétricas sencillas para las funciones de onda de los electrones cercanos al nivel de Fermi, que son los electrones detectados con bajos voltajes de polarización por la técnica de microscopía de tunelamiento.

Aquí se demostró que al proponer una forma más general para estas funciones de onda, *i.e.*, incluyendo un término de fase, se pueden simular superestructuras más complejas.

Es razonable pensar en la existencia de otras superestructuras aún no reportadas en la literatura, simplemente por el hecho de que podemos tener muchas combinaciones posibles entre las funciones de onda normal y dispersada, en lo que respecta a la fase entre ellas.

Un resultado importante de este estudio es que nos provee de argumentos para afirmar que las superestructuras observadas por STM son debidas a un efecto puramente electrónico, y no estructural. Como consecuencia, las regiones de máxima densidad de carga en las imágenes experimentales, en general, no corresponden a posiciones atómicas reales del grafito.

Hay que aclarar que el modelo utilizado no contempla las características del elemento dispersor. En lugar de tratar de reproducir imágenes de STM modelando con precisión la densidad de carga cerca de un

elemento dispersor con varias configuraciones (como lo hicieron Mizes y Foster), se ignoran los detalles del dispersor, poniendo énfasis en determinar qué superestructuras pueden acompañar una simple interferencia constructiva o destructiva, y comparando los resultados con imágenes experimentales de STM.

En el caso de una partícula metálica, no se puede decir cuántos átomos la componen, qué simetría tiene, o cuál debe ser el tamaño crítico de la partícula para que puedan generarse superestructuras a su alrededor. De las imágenes experimentales obtenidas, no hay una relación trivial entre el tamaño de la partícula y la superestructura generada.

Por otra parte, no tenemos conocimiento de imágenes de STM reportadas donde se observen diferentes superestructuras y simultáneamente una evidencia clara de la forma o simetría de la partícula dispersora. Estas dos condiciones parecen ser mutuamente excluyentes.

Aunque se han reportado estudios de monómeros, dímeros, trímeros, e islas bidimensionales metálicas con estructura bien definida sobre la superficie de grafito, ninguna de ellas parece producir una superestructura a su alrededor, al menos en condiciones ambientales de observación.

VIII.1 TRABAJO A FUTURO.

El microscopio de tunelamiento electrónico que usamos en nuestro laboratorio, aún con las modificaciones y mejoras que se la han hecho,

no cuenta con algunas modalidades de operación que pueden resultar útiles en el estudio de superficies. En particular, se quiere implementar:

1) Barrido en modo de "altura constante" o "imágenes de corriente", como también se le conoce. Esta modalidad permite hacer barridos mucho más rápidos ($>1\text{kHz}$), reducir ruido del tipo $1/f$, reducir la sensibilidad a vibraciones de baja frecuencia y aparentemente reduce la histéresis de la cerámica piezoeléctrica.

2) Espectroscopía de tunelamiento. Con esta técnica se puede estudiar la densidad de estados electrónicos en una superficie, localizar estados ocupados o desocupados, estimar el valor de la brecha en un superconductor, y en algunos casos especiales, permite discernir la presencia de una especie u otra.

3) Preparación de puntas (Pt/Ir, W, etc.) por métodos electroquímicos para obtener puntas con menor radio de curvatura.

4) Adaptar y calibrar el tubo piezoeléctrico construido y de largo alcance ($x > 7\mu\text{m}$) a la base del NanoScope I.

5) Terminar la construcción y probar el microscopio de tunelamiento para ultra alto vacío.

6) Mejorar la programación y la electrónica para tener un instrumento más amigable al usuario.

Referente a investigación, se quiere:

7) Hacer un estudio comparativo de procesos de difusión superficial de metales en aire y en ultra alto vacío, a diferentes temperaturas.

LITERATURA CITADA.

- Abraham, D.W., K.Sattler, E.Ganz, H.J.Mamin, R.Thomson y J.Clark, 1986. *Direct imaging of Au and Ag clusters by STM*. Appl.Phys.Lett. **49**, 14.
- Albrecht, T.R., H.A.Mizes, J.Nogami, Sang-il Park y C.F.Quate, 1988. *Observation of tilt boundaries in graphite by STM and associated multiple tip effects*. Appl.Phys.Lett. **52**, 362.
- Arthur, J.R. y A.Y.Cho, 1973. *Adsorption and desorption kinetics of Cu and Au on (0001) graphite*. Surf.Sci. **36**, 641.
- Bardeen, J. 1961. *Tunneling from a many-particle point of view*. Phys.Rev.Lett. **6**, 57.
- Batra, I.P., N.García, H.Rohrer, H.Salemink, E.Stoll y S.Ciraci, 1987. *A study of graphite surface with STM and electronic structure calculations*. Surf.Sci. **181**, 126.
- Besocke, K.H., M. Teske y J.Frohn, 1988. *Investigation of silicon in air with a fast scanning tunneling microscope*. J.Vac.Sci.Technol. A **6**(2), 408.
- Binnig, G., H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel, 1982. *Surface studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Phys.Rev.Lett. **49**, 1.
- Binnig, G., y H. Rohrer, 1983. *Scanning Tunneling Microscopy*. Surf.Sci. **126**, 236.
- Binnig, G., H.Rohrer, Ch.Gerber y E.Weibel, 1983. Surf.Sci. **131**, L379.
- Boef, A.J. den, 1989. *Scanning Force Microscopy using a simple low-noise interferometer*. Appl.Phys.Lett. **55**, 5.
- Clark, G.W. y L.L.Kesmodel, 1993. *Ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy studies of platinum on graphite*. J. Vac. Sci.Technol. B. **11**(2), 131.
- Crommie, M.F., C.P.Lutz y D.M. Eigler, 1993. *Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface*. Science **262**, 218; Physics Today, Nov. 1993, p.17.
- Chang, T.H.P., D.P.Kern, E.Kratschmer, K.Y.Lee, H.E.Luhn, M.A.McCord, S.A. Rishton y Y. Vladimirovsky, 1988. IBM Journal of Research and Development, **32**, 94.
- Chen, J., 1990. *Origin of atomic resolution on metal surfaces in Scanning Tunneling Microscopy*. Phys.Rev.Lett. **65** (4), 448.

- Chidsey, Ch.E.D., D.N. Loiacono, T. Sleator y S. Nakahara, 1988. *STM study of the surface morphology of gold on mica*. Surf. Sci. **200**, 45.
- Chopra, K.L., 1985. *Thin film phenomena*. Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida. 842 pp.
- Digital Instruments, Inc. Santa Barbara, CA.
- Durig, U., J.K. Gimzewski y D.W. Pohl, 1986. *Experimental observation of forces acting during STM*. Phys. Rev. Lett. **57**, 19.
- Eigler, D.M., y E.K. Schweizer, 1990. *Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope*. Nature **344**, 524.
- Feenstra, R.M., W.A.Thompson y A.P. Fein, 1986. *Real space observation of π -bonded chains and surface disorder on Si(111)2x1*. Phys. Rev. Lett. **56** (6), 608.
- Gallagher, M.C., J.G. Adler, J. Jung y J.P.Franck, 1988. *Tunneling spectroscopy of YBaCuO and YAlBaCuO with use of a STM*. Phys. Rev. B. **37** (13), 7846.
- Ganz, E., K. Sattler, y J. Clarke, 1989. *Scanning tunneling microscopy of Cu, Ag, Au and Al adatoms, small clusters, and islands on graphite*. Surf.Sci. **219**, 33-67.
- García, N., C.Ocal y F.Flores, 1983. *Model theory for scanning tunneling microscopy: application to Au(110)(2x1)*. Phys.Rev.Lett. **50**, 2002.
- Hallmark, V.M., S. Chiang, J.F. Rabolt, J.D. Swalen y R.J. Wilson, 1987. *Observation of atomic corrugation on Au(111) by STM*. Phys. Rev. Lett. **59** (25), 2879.
- Hansma, P.K., y J. Tersoff, 1987. *Scanning Tunneling Microscopy*. J. Appl. Phys. **61** (2).
- Itaya, K., E.Tomita, 1988. *Scanning Tunneling Microscope for electrochemistry: A new concept for the in situ STM in electrolyte solutions*. Surf. Sci.Lett., **201**, L507-L512.
- Jaklevic, R.C. y L. Elie, 1988. *Scanning tunneling microscope observation of surface diffusion on an atomic scale: Au on Au(111)*. Phys. Rev. Lett. **60** (2), 120.
- Kern, R., G.Le Lay, y J.J. Metois, 1979. *Current topics in materials science*. Ed. Kaldis. Vol.3, Cap. 3. Amsterdam: North Holland.
- Kelty, S.P. y C.M.Lieber, 1992. *Scanning tunneling microscopy investigations of graphite intercalation compounds*. Critical Reviews in Surface Chemistry, Vol.1, Issue 4, 217.

- Kuk, Y., P.J.Silverman, 1986. *Role of tip structure in Scanning Tunneling Microscopy*. Appl.Phys.Lett. **48**, 1597.
- Lang, N.D., 1985. *Vacuum tunneling current from an adsorbed atom*. Phys. Rev. Lett. **55** (2), 230.
- Lang, N.D., 1986. *Theory of single-atom imaging in STM*. Phys. Rev. Lett. **56**, 1164.
- Lang, N.D., 1987. *Apparent size of an atom in the Scanning Tunneling Microscope as a function of bias*. Phys. Rev. Lett, **58**, 1.
- Lippel, P.H., R.J.Wilson, M.D.Miller, Ch.Wöll y S.Chiang, 1989. *High Resolution imaging of copper-phthalocyanine by STM*. Phys. Rev. Lett. **62**, 171.
- Marchon, R., S.Ferrer, D.S.Kaufman y M.Salmeron, 1987. *The surface topography of pyrolytic carbons and of gold thin films by scanning tunneling microscopy: grain boundaries and surface defects*. Thin Solid Films, **154**, 65.
- Mate, C.M., G.M.McClelland, R.Erlandsson y S.Chiang, 1987. *Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface*. Phys. Rev. Lett. **59**, 17.
- Métois, J.J., J.C. Heyraud y R. Kern, 1978. *Surface decoration: localization of crystallites along steps*. Surf. Sci. **78**, 191.
- Mizes, H.A. y W.A. Harrison, 1988. *The signature of point defects in layered materials*. J. Vac. Sci. Technol. A, **6**(2), 300.
- Mizes, H.A., y J.S. Foster, 1989. *Long-range electronic perturbations caused by defects using Scanning Tunneling Microscopy*. Science **244**, 559.
- Morita, S., T.Okada, Y. Ishigame y N. Mikoshiba, 1987. *Scanning Tunneling Microscopy of metal surfaces in air*. Surf.Sci., **181**, 112.
- Müller, U., K. Sattler, J. Xhie, N. Venkateswaran y G.Raina, 1991. *Superstructures on graphite near platinum particles*. J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 833.
- Ohnishi, S. y M. Tsukuda, 1989. *Molecular orbital theory for the scanning tunneling microscope*. Solid State Commun. **71**, 391.
- Painter, G.S. y D.E.Ellis, 1970. Phys. Rev. B **1**, 4747.
- Peale, D.R. y B.H. Cooper, 1992. *Adsorbate-promoted mass flow on the gold (111) surface observed by STM*. J. Vac. Sci. Technol. A. **10** (4), 2210.

- Porter, T.L., 1994. *A dual-scan piezo element for scanning probe microscopes*. Rev.Sci.Instrum. **65** (7), 2416.
- Rodríguez Jacobo, J. 1993. *Automatización, adquisición y procesado de imágenes de un microscopio de barrido por tunelamiento*. Tesis de Maestría, Ciencias Computacionales, CICESE (1993).
- Schwoebel, R.L., 1969. *Step motion on crystal surfaces. II*. J.Appl. Phys. **40** (2), 614.
- Shedd, G.M. y P.E.Russell, 1991. *The effects of low-energy ion impacts on graphite observed by STM*. J.Vac.Sci.Technol.A **9**, 1261.
- Shedd, G.M. y P.E. Russell, 1992. *A simple wave function interference model for the electron-density superstructures observed during scanning tunneling microscopy of perturbed graphite surfaces*. Surf.Sci. **266**, 259.
- Siqueiros, J.M., R. Machorro, J. Valenzuela, L. Morales y L.E. Regalado, 1992. *A study of the dispersive behavior of an anisotropic gold film on mica*. Springer Proceedings in Physics, Surface Science **62**. Eds. F. A. Ponce y M. Cardona. Springer-Verlag, Berlin.
- Soler, J.M., A.M.Baró y N.García, 1986. *Interatomic forces in STM: giant corrugations of the graphite surface*. Phys. Rev. Lett. **57**, 4.
- Sonnenfeld, R., y B.C.Schardt. 1986. *Tunneling Microscopy in an electrochemical cell: images of Ag plating*. App. Phys.Lett. **49**, 18.
- Staveley Sensors, Inc. East Hartford, CT.
- Stoll, E., A.Baratoff, A.Selloni y P.Carnevali, 1984. J.Phys.C **17**, 3073.
- Takata, K., T.Hasegawa, S.Hosaka, S.Hosoki y T.Komoda, 1989. *Tunneling Acoustic Microscope*. Appl. Phys. Lett. **55**, 17.
- Tersoff, J. y D.R. Hamann, 1983. *Theory and application for the Scanning Tunneling Microscope*. Phys. Rev. Lett. **50**, 25.
- Tersoff, J. y H.A. Hamann, 1985. *Theory of the scanning tunneling microscope*. Phys.Rev.B **31** (2), 805.
- Tersoff, J., 1986. *Anomalous corrugations in STM: imaging of individual states*. Phys. Rev. Lett. **57** (4), 440.
- Tománek, D.T., S.G.Louie, H.J.Mamin, D.W.Abraham, R.E. Thomson, E. Ganz y J.Clarke, 1987. *Theory and observation of highly asymmetric atomic structure in STM images of graphite*. Phys. Rev. B **35**, 7790.
- Vancea, J., G. Reiss, F. Schneider, K. Bauer y H. Hoffmann, 1989. *Substrate effects on the surface topography of evaporated gold films: a STM investigation*. Surf. Sci. **218**, 108.

- Valenzuela, J., L. Morales, M. Avalos-Borja y S. Fuentes, 1993. *HRTEM and STM of Pt particles on graphite*. J. Phys.: Condens. Matter **5**, A413.
- Valenzuela-Benavides, J., 1994. *An X-Y scan generator for a scanning tunneling microscope*. Rev. Sci. Instrum. **65** (8), 2733.
- Valenzuela-Benavides, J. y L. Morales de la Garza, 1995. *Electronic superstructures on the graphite surface observed by STM: an interference model*. Surf. Sci. (en prensa).
- Volmer, M. y A. Weber, 1926. Z. Phys. Chem. **119**, 277.
- Wasserman, H.J. y J.S. Vermaak, 1972. *On the determination of the surface stress on copper and platinum*. Surf.Sci. **32**, 168.
- Williams, C.C., W.P.Hough y S.A.Rishton, 1989. *Scanning Capacitance Microscopy*, Appl.Phys.Lett. **55**, 2.
- Winterlin, J., J.Wiechers, H.Burne, T.Gritsch, H.Höfer y R.J.Behm, 1989. *Atomic resolution imaging of close-packed metal surfaces by scanning tunneling microscopy*. Phys.Rev.Lett. **62**, 59.
- Wöll, Ch., S. Chiang, R.J. Wilson y P.H. Lippel, 1989. *Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by STM*. Phys.Rev. B **39**, 7988.
- Xhie, J., K. Sattler, U.Müller, N.Venkateswaran y G.Raina, 1991. *Periodic charge-density modulations on graphite near platinum particles*. Phys. Rev. B **43**, 8917.
- Yan, J., Z.Li, Ch. Bai, W.S. Yang, Y.Wang, W.Zhao, Y.Kang, F.C.Yu, P.Zhai, y X.Tang, 1994. *Scanning tunneling microscopy investigation of graphite surface damage induced by gold-ion bombardment*. J.Appl.Phys. **75**(3), 1390.
- Yariv, A., 1982. *Theory and Applications of Quantum Mechanics*. John Wiley & Sons, New York. 293 pp.
- Zeglinski, D.M., D.F. Ogletree, T.P. Beebe, R.Q. Hwang, G.A. Somorjai, M.B. Salmeron, 1990. *An ultra-high vacuum scanning tunneling microscope for surface science studies*. Rev.Sci.Instrum. **61**, 3769.

APÉNDICE A. GENERADOR DE BARRIDO X-Y.

A.1 INTRODUCCIÓN.

El generador de barrido X-Y (GB) es un dispositivo electrónico que genera dos voltajes de forma triangular a diferentes frecuencias y una amplitud fija. Estas señales al conectarse a la unidad de control del microscopio de tunelaje NanoScope I, produce el barrido de la aguja y la generación de imágenes en un osciloscopio de almacenamiento en pantalla.

El instrumento proporciona además los pulsos adecuados para lograr la digitalización de imágenes en cuatro diferentes tamaños ($n \times n$) en conjunto con una tarjeta de adquisición de datos.

A.2 DESCRIPCIÓN.

PANEL FRONTAL. La figura A.1 muestra el aspecto de la unidad terminada. En la cara frontal del aparato se encuentran los botones de encendido, selector de frecuencia (modo alta y baja), control y despliegue de la frecuencia, y selector del tamaño de imagen que quiere digitalizarse (64×64, 128×128, 256×256 y 512×512). Además se tienen las salidas de los voltajes de barrido X y Y a través de conectores tipo BNC.

PANEL POSTERIOR. Se encuentra el conector de alimentación de 120Vc.a., portafusible, y tres conectores BNC con las siguientes señales de salida: "pulsos de adquisición", "sube/baja X" y "sube/baja Y".

La señal de "pulsos de adquisición" son utilizados por la tarjeta de adquisición de datos para disparar una conversión de la señal analógica que se quiere digitalizar. El número total de pulsos depende de la posición del selector de imagen. Por ejemplo, si el selector está en la posición de 64x64, el número de pulsos generados será igual al producto de 64 veces 64, o sea, 4096 pulsos.

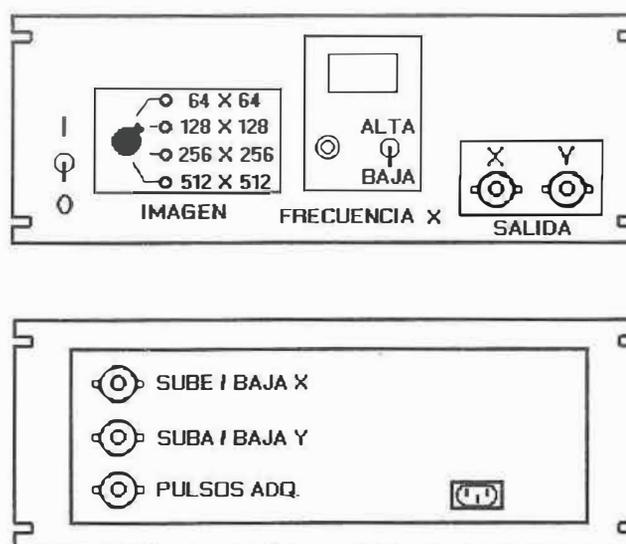


Figura A.1. Aspecto de la unidad terminada del generador de barrido X-Y.

La señal "sube/baja Y" indica cuando el barrido de la imagen en la dirección "Y" es de arriba hacia abajo o viceversa. La señal "sube/bajaX"

indica un barrido de izquierda a derecha o viceversa. Estas dos señales son utilizadas por la tarjeta de adquisición de datos para asegurarse cuando inicia o finaliza el barrido de una imagen completa del microscopio.

A.3 ELECTRÓNICA.

El generador X-Y consta de cuatro tarjetas de circuito impreso, estas son: tarjeta del generador de barrido X, generador de barrido Y, tarjeta de la fuente de alimentación y tarjeta del oscilador/contador.

En la figura A.2 se presenta el diagrama electrónico completo del generador de barrido.

GENERADOR DE BARRIDO X. Consta de seis circuitos integrados lógicos (tres contadores), un convertidor digital-analógico de 12 bits, amplificador operacional y una referencia de voltaje. Los tres contadores de década con conexión síncrona, forman un contador de 12 bits que cuenta en forma ascendente (0 a 4095) y descendente (4095 a 0) periódicamente. La cuenta digital de estos contadores es proporcionada directamente al convertidor digital-analógico y la salida de éste a un amplificador operacional, dando una señal triangular con amplitud máxima de 10V_{pp}. La señal de reloj para los contadores es proporcionada por el oscilador de la tarjeta oscilador/contador.

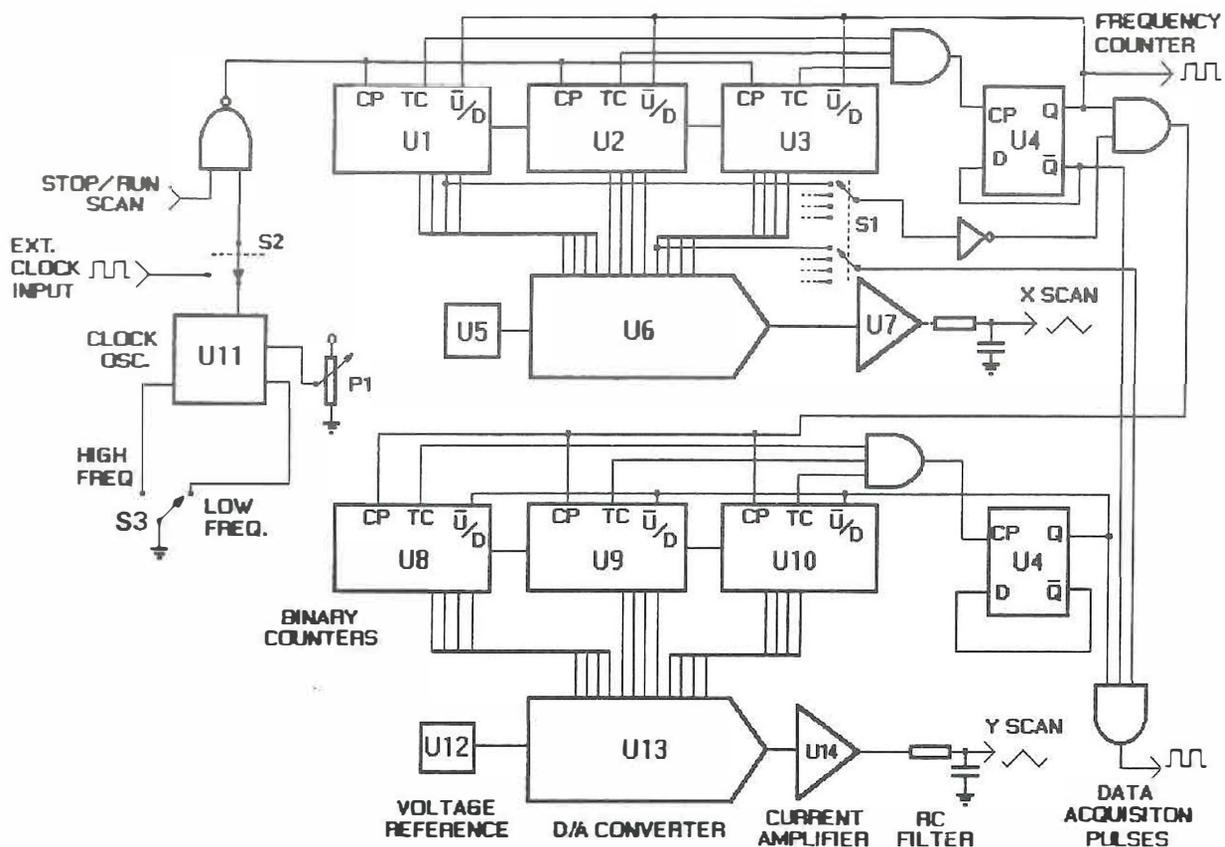


Figura A.2. Diagrama electrónico del generador de barrido X-Y.

GENERADOR DE BARRIDO Y. Consta de 5 circuitos lógicos (tres contadores), un convertidor digital-analógico de 12 bits, amplificador operacional y

una referencia de voltaje. El proceso de generación de la señal triangular es igual al del generador X, excepto que la señal de reloj para los contadores es proporcionada por el generador de barrido X, y no por el oscilador local. Esto es necesario para producir un barrido simétrico ($n \times n$) de n pulsos por renglón para los n renglones.

La figura A.3 muestra cuando se generan los pulsos de disparo en relación con el barrido de una imagen.

TARJETA OSCILADOR/CONTADOR. Aquí se encuentra el oscilador que alimenta al generador de barrido X, y consiste de un oscilador controlado por voltaje. El intervalo de frecuencia y la frecuencia misma de barrido es seleccionado externamente. El valor de la frecuencia se visualiza con tres dígitos diodo emisor de luz, y puede variarse desde 0Hz (modo de frecuencia baja) hasta 120Hz (modo de frecuencia alta).

TARJETA DE LA FUENTE DE ALIMENTACION. Consiste de dos diodos discretos, un puente rectificador, capacitores de filtraje y tres reguladores de voltaje. El voltaje alterno es proporcionado por un transformador de potencia con dos devanados secundarios de derivación central. La tarjeta puede suministrar voltajes de +5V @ 3A para la circuitería lógica, y ±15V @ 1A para la circuitería analógica.

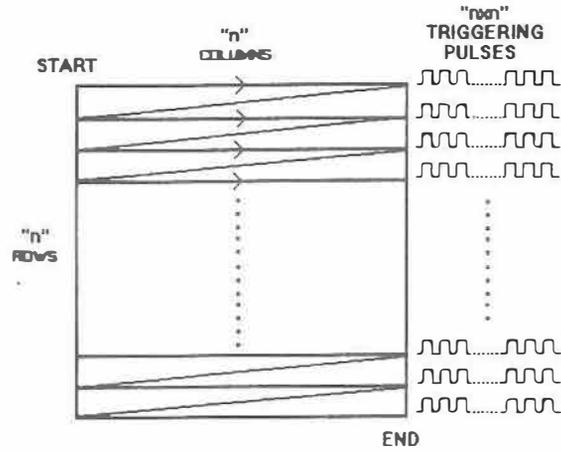


Figura A.3. Diagrama que muestra cuando se generan los pulsos de disparo para la adquisición de datos.

APÉNDICE B. RESTADOR ELECTRÓNICO DEL PLANO DE BARRIDO PARA UN STM.

B.1 INTRODUCCIÓN.

En microscopía de barrido por tunelaje (STM), una punta muy fina se barre sobre la superficie de una muestra en direcciones X, Y y z por medio de cerámicas piezoeléctricas.

La construcción mecánica o las no linealidades de estas cerámicas pueden introducir distorsiones horizontales y verticales a la imagen. Como ejemplos de distorsión horizontal, es la aparente curvatura de una línea que se sabe que es recta, o la deriva con el tiempo de una zona en la superficie.

Los casos de distorsión vertical no son menos severos. En la mayoría de los casos, barrido de largo alcance de tubos piezoeléctricos ó trípodes pueden causar movimientos grandes fuera del plano de la muestra. El movimiento de expansión de un tubo de barrido es más complejo comparado con el simple arco descrito por un trípode de barrido [Ref. Topometrix]. En general, la corrección de distorsiones de curvatura cuando la punta se mueve en las direcciones X y Y es difícil.

Otro tipo de distorsión presente en la técnica de STM y que es muy común, se obtiene cuando la superficie de la muestra tiene un ángulo de inclinación con respecto al elemento de barrido, de modo que la superficie se encuentra más alejada de la punta al final del barrido que del comienzo del barrido, de tal manera que la cerámica piezoeléctrica debe expandirse en la dirección z durante cada línea de barrido.

Esta última forma de distorsión es la que se va a atacar con la técnica que a continuación se detalla.

B.2 PRINCIPIO DE OPERACIÓN.

Supongamos que la superficie de la muestra está inclinada sólo en la dirección X del barrido, entonces la señal topográfica z tendrá la forma que se muestra en la figura B.1(a). Esta señal está en fase con la señal triangular que se aplica al piezoeléctrico para la dirección X, mostrada en la figura B.1(b). Cuando estas dos señales se restan, el resultado será una señal plana como se muestra en la figura B.1(c), siempre y cuando otros tipos de distorsión como los discutidos anteriormente sean despreciables.

El mismo principio se aplica para la dirección Y o una combinación de ambos.

B.3 CIRCUITO ELECTRÓNICO.

La figura B.2 muestra un circuito electrónico sencillo para la sustracción de un plano para utilizarse antes de la digitalización de la imagen. Contiene cuatro amplificadores operacionales contenidos en un solo circuito integrado U1, tipo JFET (TL084 de la Texas Instruments),

algunas resistencias, capacitores e interruptores. Para su funcionamiento requiere de señales que se encuentran presentes en la unidad de control del STM, y estas son: los voltajes de barrido $+X$ y $+Y$, y sus correspondientes voltajes inversos $-X$ y $-Y$, y obviamente la señal topográfica z .

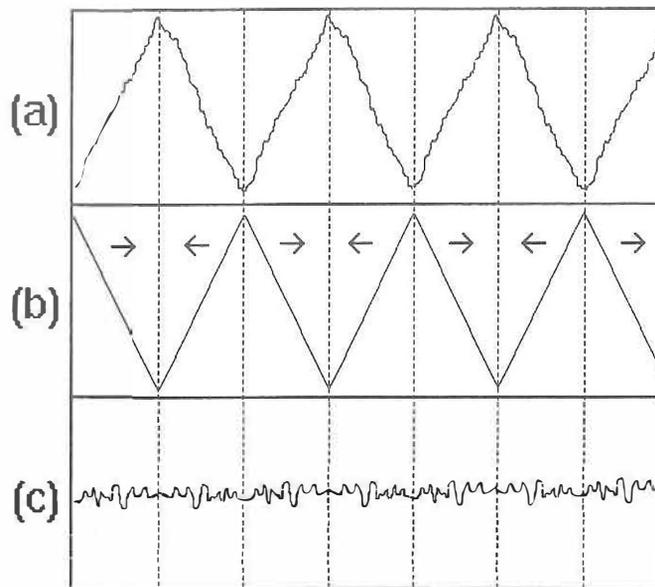


Figura B.1 (a) Forma de onda típica de la señal topográfica Z durante un barrido cuando la muestra tienen una inclinación en la dirección X . (b) Señal triangular tomada del electrodo X y ajustada para que tenga una fase inversa y de igual amplitud a la de (a). (c) Resultado de la sustracción de (a) y (b). Las flechas indican la dirección del barrido (arbitraria).

Las resistencias $R1$, $R2$ y $R3$, $R4$ forman un divisor de voltaje para reducir los altos voltajes del barrido (hasta $\pm 150V$) a un nivel máximo de

$\pm 10V$. Los amplificadores U1A y U1B están configurados como seguidores de voltaje, U1C es un sumador y U1D es un amplificador de ganancia variable con una frecuencia de corte de aproximadamente 15kHz.

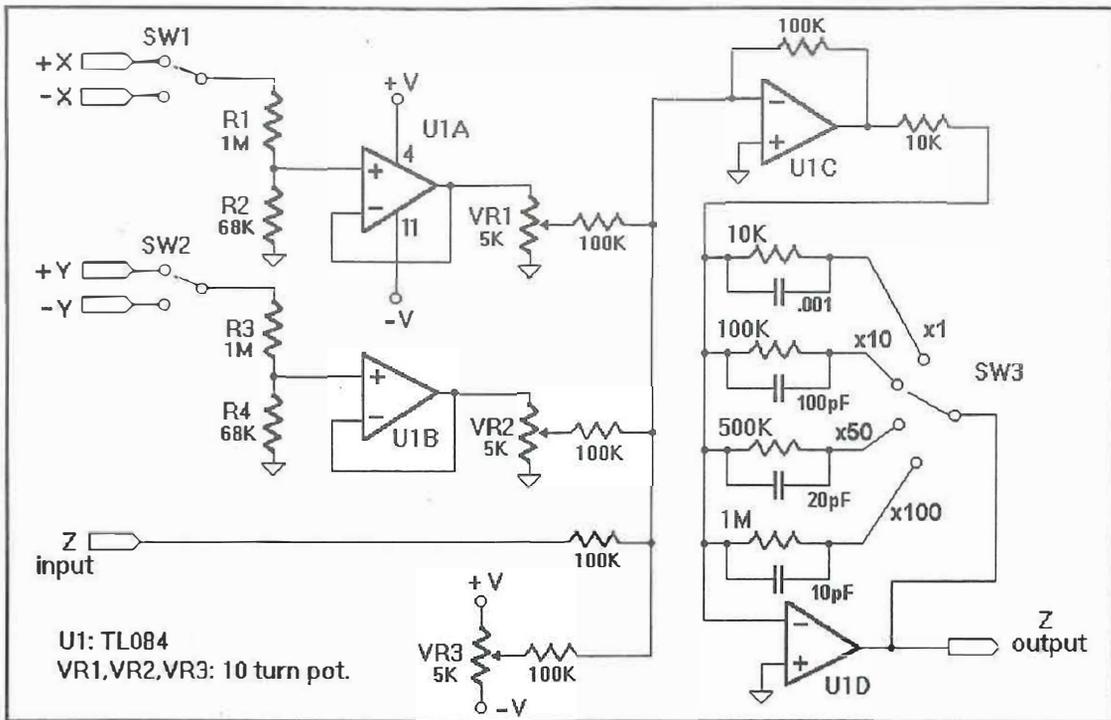


Figura B.2. Circuito electrónico para la sustracción de un plano en STM.

B.4 FUNCIONAMIENTO.

Siempre que se introduce una muestra nueva al STM, la inclinación de la superficie puede ser arbitraria, i.e., puede existir inclinación en la

dirección X como inclinación en la dirección Y, con pendientes negativas y positivas.

El circuito electrónico tiene dos controles independientes para las dos direcciones, incluyendo ajustes de amplitud (VR1, VR2), y selección de pendiente negativa o positiva (SW1, SW2).

El procedimiento de sustracción del plano es fácil y rápido. Se despliega la señal z en un osciloscopio, si la señal topográfica está montada en una señal triangular, entonces la inclinación X se puede sustraer seleccionando la pendiente adecuada con SW1 y variando la amplitud con VR1 hasta que la señal aparezca plana. Si la señal resultante se mueve hacia arriba y hacia abajo en la pantalla del osciloscopio, entonces la inclinación Y puede sustraerse de manera similar con SW2 y VR2. Finalmente, a la señal se le puede sustraer una componente de c.d. con el potenciómetro VR3 y darle una amplificación (opcional) con SW3. La señal entonces está lista para su conversión a forma digital.

Este circuito ha sido implementado en nuestro sistema y se ha encontrado que en la mayoría de los casos, sólo es necesario un ajuste o sustracción inicial, aún cuando se cambia la amplitud del barrido, simplemente porque los voltajes +X, +Y, -X y -Y (ver figura B.2) también cambian su amplitud. Cabe mencionar que la técnica puede implementarse en cualquier microscopio de barrido de sonda (scanning probe microscope: SPM) y no está restringido a un microscopio de tunelaje.

En la figura B.3 se muestra la unidad terminada del restador de señales.

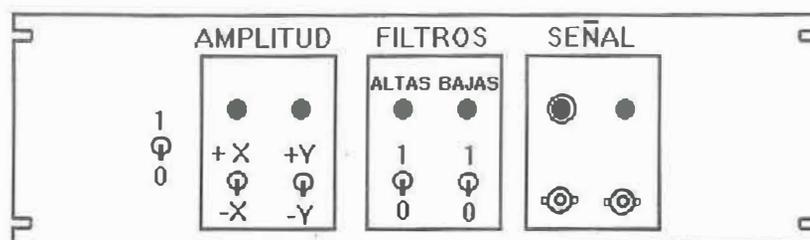


Figura B.3. Aspecto de la unidad terminada del restador de señales.

APÉNDICE C. PORTASUSTRATOS MÚLTIPLE Y EVAPORADOR.

C.1 DESCRIPCIÓN.

Para llevar a cabo los diferentes estudios de películas delgadas se construyó un portasustratos múltiple rotatorio con calefactores individuales y un evaporador de filamento para metales.

El portasustratos múltiple es un dispositivo mecánico que permite soportar hasta cuatro sustratos en una base rotatoria, calentarlos y medir su temperatura durante el proceso de depósito.

El calentamiento se logra por radiación directa de calefactores de tungsteno colocados en la parte trasera de la placa portasustratos (ver figura C.1). En la parte frontal tenemos un termopar tipo K (cromel-alumel) que se coloca directamente sobre la superficie del sustrato. La corriente para los filamentos calefactores se suministra a través de dos pasamuros de alta corriente, soldados a una brida de 152.4mm de diámetro.

El portasustratos puede usarse en dos modalidades, i.e., para calentar los sustratos durante el depósito o después del depósito (horneado). Las diferentes temperaturas que pueden alcanzarse están en función de la corriente suministrada a los calefactores y de consideraciones geométricas, como grosor y longitud de los filamentos.

Como los cuatro calefactores están conectados en paralelo a la misma fuente de corriente, no es posible variar *in situ* la temperatura

individualmente, pero sí la diferencia entre ellos. Por ejemplo, la primera vez que se probó el dispositivo, las temperaturas para los cuatro portasustratos (T_1 , T_2 , T_3 , T_4) tenían aproximadamente la siguiente relación:

T_1 = temperatura ambiente (sin calefactor)

$$T_2 = \frac{1}{2} T_3 = \frac{1}{3} T_4$$

Los materiales utilizados en su construcción son: acero inoxidable tipo 304, alúmina, cerámica maquinable, cobre para la conducción de alta corriente, y alambre de tungsteno para los filamentos.

La figura C.2 muestra el evaporador construido. Consiste de un alambre de tungsteno de 0.63mm de diámetro al cual se le enrolla el metal que se desea evaporar, conectores de cobre y una brida de 70mm de diámetro. Un disco de cerámica maquinable sirve como aislante y soporte para la capucha de acero inoxidable. Un orificio de 10mm de diámetro, que puede variarse, permite la salida del material evaporado. La temperatura del filamento se mide utilizando un pirómetro óptico a través de una de las ventanas de la cámara. Para citar algunos parámetros, a una corriente de filamento de 24A, la temperatura del filamento fue de 1550°C.

El evaporador permite el depósito de pequeñas cantidades de material por sublimación del metal, y se ha utilizado en combinación con una microbalanza de cuarzo.

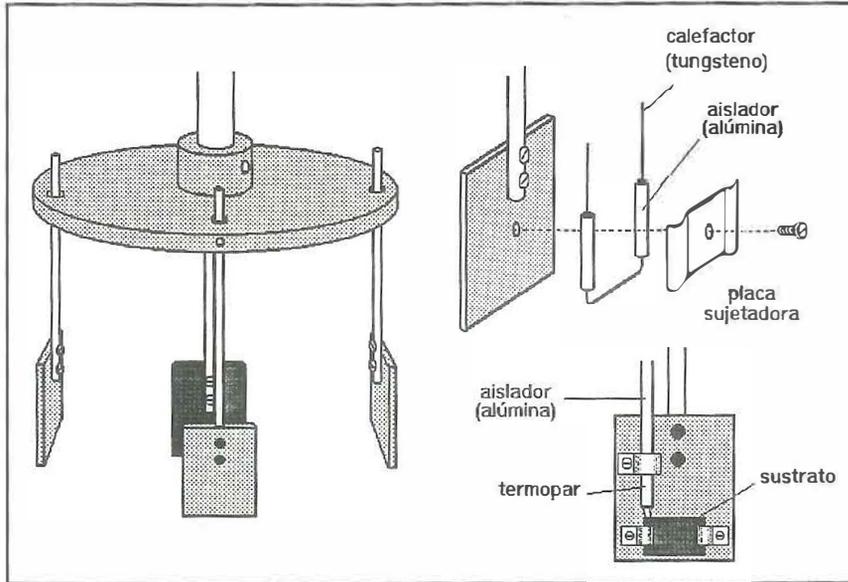


Figura C.1. Construcción del portasustratos cuádruple con calefactor y termopar.

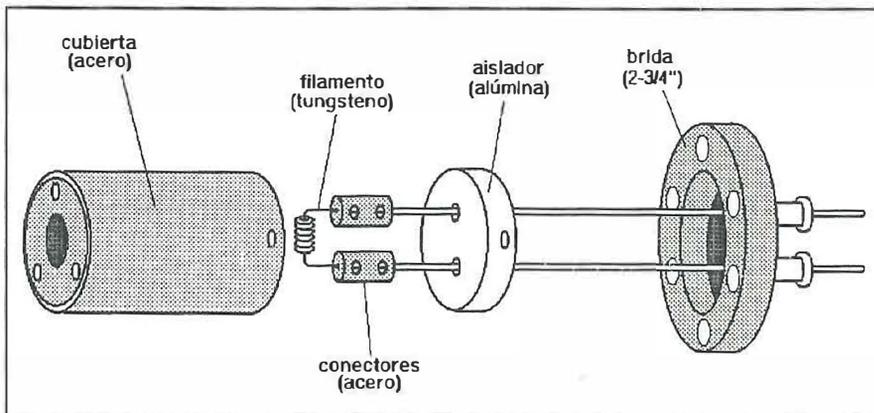


Figura C.2. Construcción del evaporador de metales con cubierta de acero.

APÉNDICE D. MICROSCOPIO STM PARA ULTRA ALTO VACÍO.

D.1 INTRODUCCIÓN

En el mercado hay varias compañías que ofrecen equipos de STM para ultra alto vacío, con un costo superior a \$50,000 dls. Por eso, para nuestro laboratorio resulta atractivo emprender la construcción de un microscopio aprovechando la experiencia en instrumentación y programación que se ha adquirido con el NanoScope que tenemos.

Las ventajas de tener un STM operando en ultra alto vacío son varias: las muestras pueden limpiarse de una posible contaminación superficial por diversas técnicas y permanecer así por varias horas. Además, los estudios pueden complementarse con otras técnicas disponible en una misma cámara, e.g., difracción de electrones (LEED), espectroscopías de electrones (AES y ESCA), etc.

A continuación se describe la construcción (en proceso) de un microscopio de tunelaje por barrido compatible con un ambiente de ultra alto vacío que se está llevando a cabo en nuestro laboratorio. El objetivo es incorporar el instrumento, junto con la técnica de LEED, en una cámara de reciente adquisición.

Por su sencillez, el STM en construcción es similar al microscopio comercial de la compañía Burleigh Instruments, con algunas modificaciones.

Los obstáculos más importantes que hay que superar en un instrumento

de este tipo para la obtención de resolución atómica en UHV son: aislamiento de vibraciones y de ruido eléctrico, lograr un acercamiento burdo y fino de la punta hacia la muestra, e intercambio de puntas y de muestras *in situ* (deseable).

D.2 DESCRIPCIÓN MECÁNICA.

La figura D.1 muestra el STM, construido en una brida de 203mm (8") de diámetro, cuenta con varios conectores eléctricos hacia el exterior, una placa o base de acero suspendida de cuatro resortes de cobre-berilio, un traslador lineal para anclar la base, el motor lineal piezoeléctrico para lograr el acercamiento burdo y fino, y el portamuestras.

El motor piezoeléctrico es del tipo "inchworm" de la Burleigh Instruments, con resolución lineal de 4nm y un alcance máximo de 15mm. Dentro del eje hueco del motor se encuentra el tubo piezoeléctrico que proporciona los desplazamiento X,Y y Z a la aguja. En la figura D.2 se muestra en detalle la construcción interna del motor piezoeléctrico, la posición de tubo de barrido con su portapuntas, y el disco de cerámica para las conexiones eléctricas hacia el tubo y la corriente de tunelaje.

El tubo piezoeléctrico utilizado tiene un diámetro de 6.3mm y una longitud de 19mm [Staveley Sensors, Inc., East Hartford, CT]. Los electrodos de níquel, como se muestra en la figura D.3, están seccionados en ocho cuadrantes. Esto permitirá, usando un mismo tubo, obtener alta resolución simultáneamente con movimientos de largo alcance para observar

mayores extensiones de área, con sólo conectar cuatro u ocho electrodos [Porter, 1994].

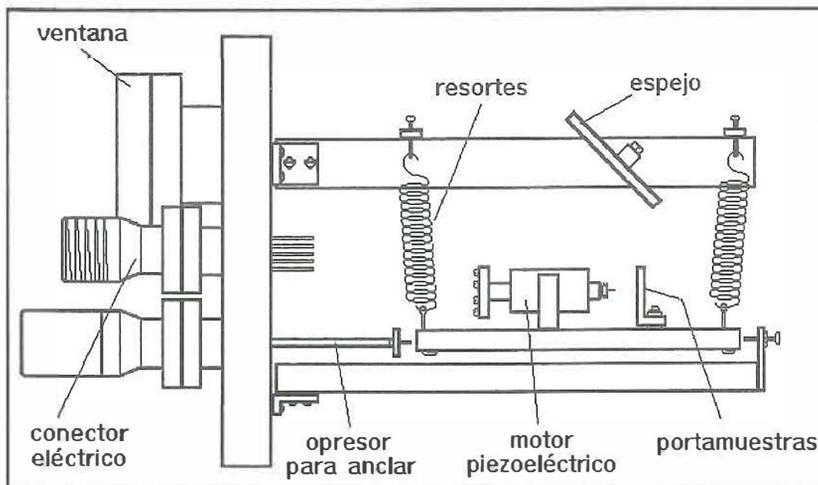


Figura D.1. Microscopio de tunelamiento para ultra alto vacío (en construcción).

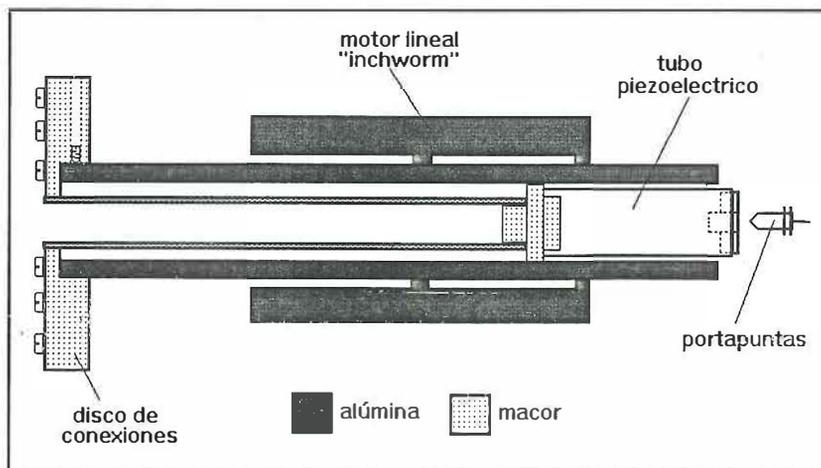


Figura D.2. Corte transversal del motor piezoeléctrico "inchworm" que contiene el tubo piezoeléctrico de barrido.

Todos las conexiones eléctricas se hacen con alambre de cobre de 0.18mm de diámetro con aislante de kapton [Zeglinski et al, 1990]. Los contactos con el tubo piezoeléctrico se hacen con soldadura de Ag(2)/Sn(98) que no contiene elementos como Zn, Pb, Cd, y otros metales de bajo punto de fusión.

Para intercambiar puntas *in situ*, se construyó un manipulador sencillo y económico, y un portaguja tipo bayoneta para su fácil inserción al tubo piezoeléctrico del barrido, como se esquematiza en la figura D.4. El proceso de intercambiar agujas se observa a través de una ventana de 42mm de abertura y un espejo interno.

La parte para el intercambio de muestras aún no se ha construido. Generalmente se requiere de un manipulador más especializado (y costoso) de mayor alcance lineal y más grados de libertad.

Por lo que se refiere al ruido eléctrico, no se ha probado la sección de amplificación de la corriente de tunelaje. El preamplificador construido es un amplificador de voltaje y estará colocado afuera de la cámara. Si se determina que el ruido es inaceptable para nuestro propósito, se contemplará la posibilidad de introducir dentro de la cámara el preamplificador. Esto traería otros problemas, como un posible daño al circuito electrónico durante el horneado de la cámara, que llega a ser típicamente mayor de 150°C.

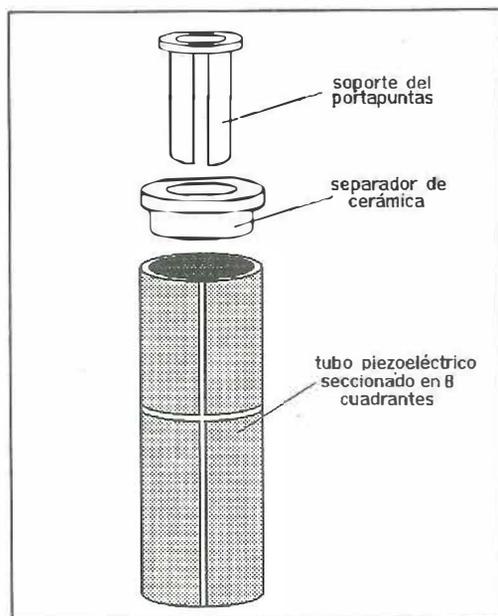


Figura D.3. Tubo piezoeléctrico de barrido con electrodos seccionados en ocho cuadrantes.

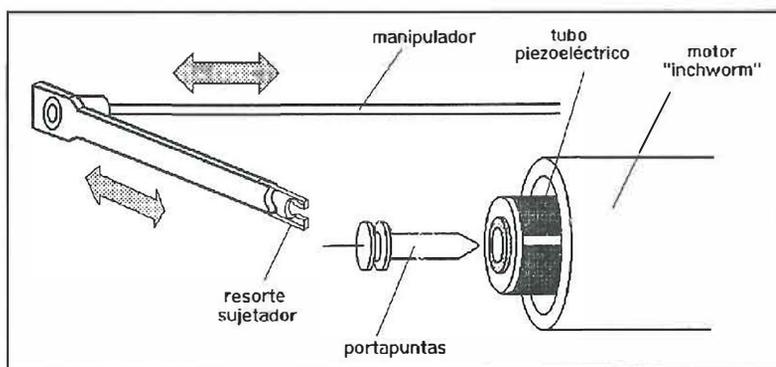


Figura D.4. Manipulador para el intercambio de puntas in situ.

APÉNDICE E. COMPENDIO DE PUBLICACIONES.



Electronic superstructures on the graphite surface observed by scanning tunneling microscopy: an interference model

J. Valenzuela-Benavides ^{*}, L. Morales de la Garza

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Ensenada. Apdo. Postal 2681, Ensenada 22800, B.C., México

Received 31 October 1994; accepted for publication 6 February 1995

Abstract

Electron-density superstructures (SS) on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) have long been observed near surface defects and surrounding metal particles by scanning tunneling microscopy (STM). Xhie et al. analyzed and catalogued ten such SS near Pt particles on HOPG [Phys. Rev. B 43 (1991) 8917]. Mizes and Foster suggested that the SS are the result of interference between the normal electron waves and waves scattered by the metal particle [Science 244 (1989) 559]. This suggestion was used by Shedd and Russell to introduce an interference model using simple electron wave functions and simulated two of the most commonly observed SS [Surf. Sci. 266 (1992) 259]. With this work we find that, by introducing a more general form for the electron wave functions and by considering multiple component interference, we can simulate many of the complex SS observed by STM, supporting the assertion that these SS are of an electronic nature and not a real surface reconstruction.

Keywords: Computer simulations; Graphite; Low index single crystal surfaces; Scanning tunneling microscopy; Surface electronic phenomena

1. Introduction

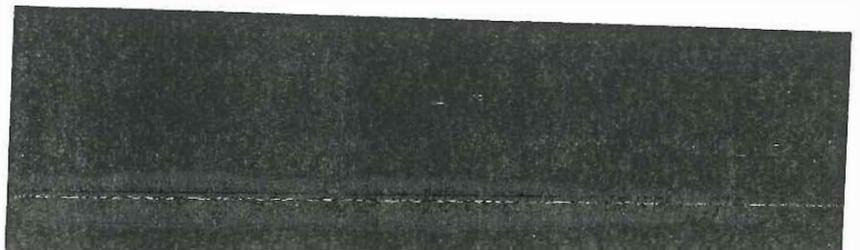
Many researchers have reported the appearance of superstructures (SS) on graphite (0001) surface near defects like holes, steps, or adsorbed metal particles while imaging with a scanning tunneling microscope (STM) [1–4]. These SS, while never found on atomically flat graphite, are characterized as having a periodicity of $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})a$ ($a = 2.46 \text{ \AA}$) and being rotated 30° with respect to the underlying graphite

lattice and decaying over a distance of a few nanometers away from the defect.

Mizes and Foster suggested that these SS are due to interference between normal and scattered electron wave functions [2]. They calculated STM images using a tight binding model and adsorbates 1 to 3 atoms in size. The patterns resemble the symmetries of the adsorbed atoms, but do not compare well with the experimentally observed STM images.

Xhie et al. proposed that the SS are due to a modulation of the electronic charge density caused by a perturbation on the surface and do not correspond to a real atomic reconstruction nor an artifact of the tip [3]. They also reported ten different SS patterns observed near platinum particles on a HOPG

^{*} Corresponding author. Address: Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Physics of Materials Graduate Program. Fax: +1 52 617 446 03. E-mail: leonardo@ifunam.ifisicaen.unam.mx.



graphite surface. By performing a two-dimensional Fourier analysis of their images they found that they contained up to three pairs of first-order components, each having different intensities and phases but with the same period of $1.5a$, and rotated 30° relative to the substrate.

Recently Yan et al. reported several SS patterns observed near surface damage induced by ion bombardment on graphite [4]. Some of their patterns are different from those of Xhie.

Following the suggestion of Mizes and Foster, that the SS are the product of interference of a normal and a scattered electron wave [2], and theoretical arguments given by Tersoff, that STM images of graphite acquired at low bias map the wave functions of a few electron states near the Fermi surface [5]. Shedd and Russell proposed a simple wave function interference model for the electron-density superstructures observed with STM of perturbed graphite surfaces [6]. In their model, the orientation of the scattering site is ignored and only the effects of interference (constructive or destructive) between the allowed wave functions is considered. They compared experimental STM images of electron-density SS to interference patterns calculated using this model, and found that they can reproduce two of the most commonly observed SS.

In this work we propose a more general model than the one by Shedd and Russell, by introducing a phase factor in the electron wave functions and by considering interference of multiple wave function components in the different Fermi wave vectors directions, we find that many of the most complex experimentally observed SS can be theoretically simulated, as well as the experimental facts of the apparent lateral displacement of lattice positions, the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ structures and the decay of the SS with distance.

2. Theory

It is important to remember that on the graphite (0001) surface only the β sites atoms (see Fig. 1) contribute significantly to the tunneling current to form the STM image, specially when imaging at low bias voltages (< 1 V) [9]. The asymmetry arises because of the interplanar coupling between surface

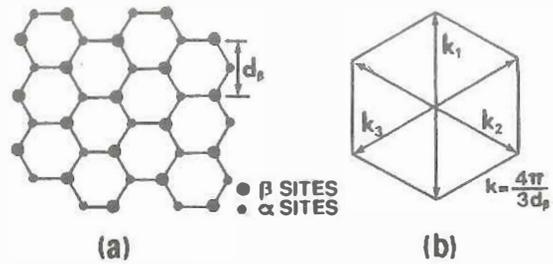


Fig. 1. (a) Hexagonal graphite lattice showing the α (small dots) and β (big dots) atomic sites. The distance d_β between β sites is $\sqrt{3}$ times the nearest-neighbor distance (1.42 Å) of graphite. (b) Corresponding Brillouin zone. Fermi wavevectors with a magnitude of $4\pi/3d_\beta$ extend to zone corners.

atoms and the underlying atoms: α sites atoms are located directly above carbon atoms, while β sites atoms are not, and only the latter have electron states near the Fermi level.

The valence and conduction bands of the β -atom electrons meet at the Fermi energy for \mathbf{k} vectors at the corners of the hexagonal surface Brillouin zone of graphite. As pointed out by Tersoff, whenever the Fermi surface collapses to a point at the corner of the surface Brillouin zone, the STM image corresponds to an individual electron state [5]. This fact simplifies the process of proposing suitable electron wave functions at the Fermi level.

For calculating the surface charge density, electrons at the Fermi energy are described by two wave functions composed of symmetric and antisymmetric linear combinations of six plane waves with the orientation and wavelength of the Fermi wave vectors. Fig. 1 illustrates the relation between the hexagonal graphite lattice and its associated Brillouin zone.

As suggested by Shedd and Russell, for the symmetric wave function ψ_s a linear combination of three cosine waves is proposed. In a similar way for the antisymmetric wave function ψ_a , a sum of sine functions is proposed [6]. The explicit form of the symmetric and antisymmetric wave functions is:

$$\psi_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 a_i \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} + \phi_i), \quad (1)$$

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 b_i \sin(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} + \theta_i), \quad (2)$$

where the \vec{k} vectors point to the corners of the hexagonal Brillouin zone and have a magnitude of $4\pi/3d_\beta$ (d_β is the distance between β sites, equal to 2.46 Å). The coefficients a_i and b_i are equal in magnitude for the unperturbed graphite surface. Eqs. (1) and (2) are similar to those proposed by Shedd

and Russell except for the additional parameters ϕ_i and θ_i . The reason for including an explicit phase term is as follows.

In the context of the interference model, and since there are many possibilities for how a wave can be scattered, the scattered wave function can have arbitrary

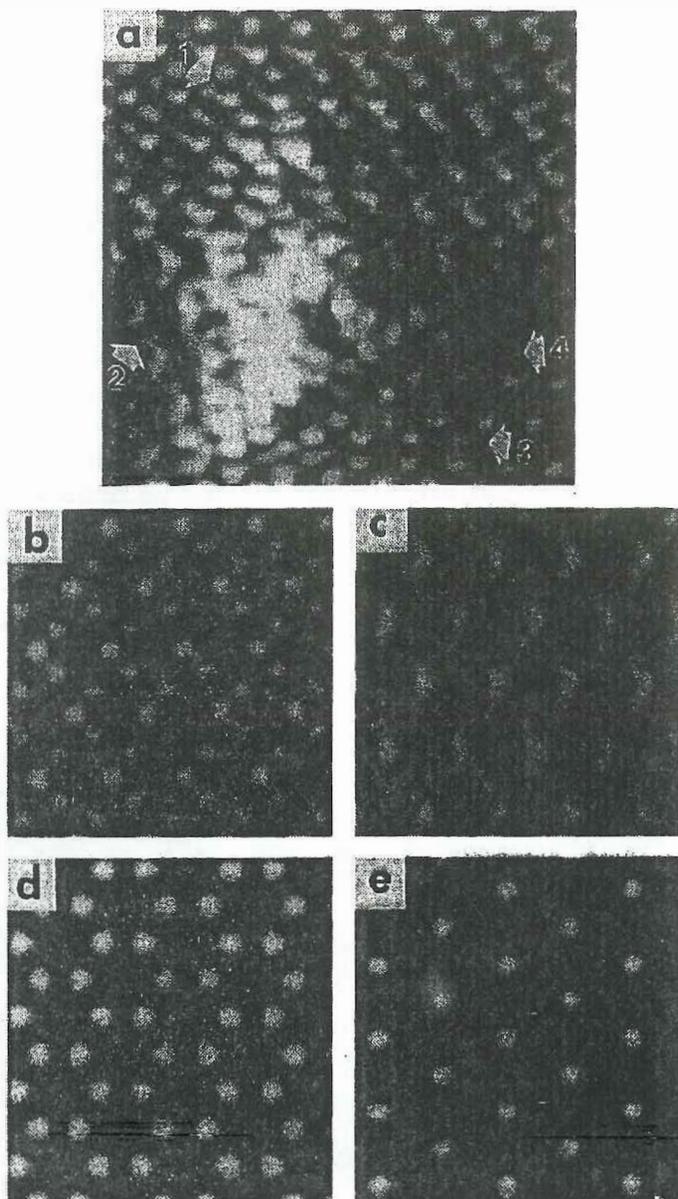


Fig. 2. (a) $40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$ STM image of a Pt particle on a HOPG substrate surrounded by a SS with different patterns, taken at a constant current of 2 nA and 20 mV bias voltage. (b)–(e) $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$ simulated images corresponding to regions 1, 2, 3 and 4 of (a), respectively, all with a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ structure.

trary magnitude and phase (relative to the normal wave function) according to the nature of the scattering element: step, hole, metal particle, etc. Upon interfering with the normal wave function, this will result in a wave function that also has an arbitrary magnitude and phase, represented by the coefficients a_i , b_i , and the phase terms ϕ_i and θ_i , for each direction of the k_i vectors. A normal electron wave function corresponds to an unperturbed graphite surface, while a scattered electron wave function correspond to a localized region around a surface perturbation. Thus, each of the six components in Eqs. (1) and (2) represent the net result of interference between a normal and a scattered wave function.

Shedd and Russell simulated interference by giving different values to the coefficients a_i and b_i . Lowering one coefficient with respect to the others simulates destructive interference of that particular component (180° phase difference between normal and scattered wave functions). Similarly, setting a coefficient higher than the others, simulates constructive interference (0° phase difference between normal and scattered wave functions). By just varying the values of a_i and b_i they restrict the model to two special cases, 0° and 180° phase difference between normal and scattered electron wave functions. Thus the inclusion of an explicit phase term in each component accounts for any arbitrary phase difference.

It is important to remember that this model is not concerned with the nature of the scattering element, but only the effect it has on the electron wave functions in some region surrounding the surface defect.

3. Experimental

Samples were prepared by vapor deposition of platinum on a freshly cleaved HOPG graphite substrate in a high vacuum chamber ($< 10^{-8}$ Torr). Coverages up to 7% of a monolayer were produced as registered by a calibrated quartz microbalance. The samples were analyzed several hours after deposition with a NanoScope I scanning tunneling microscope [7] operated in air and modified for digital image acquisition [8]. All images were taken at a constant current mode.

4. Results and discussion

For the STM image simulations the electron-density distribution ($|\psi_s|^2 + |\psi_n|^2$) is calculated as a function of position using Eqs. (1) and (2). One starts by proposing values for the different parameters for any of the six components of the wave functions. A wave component with an unity ampli-

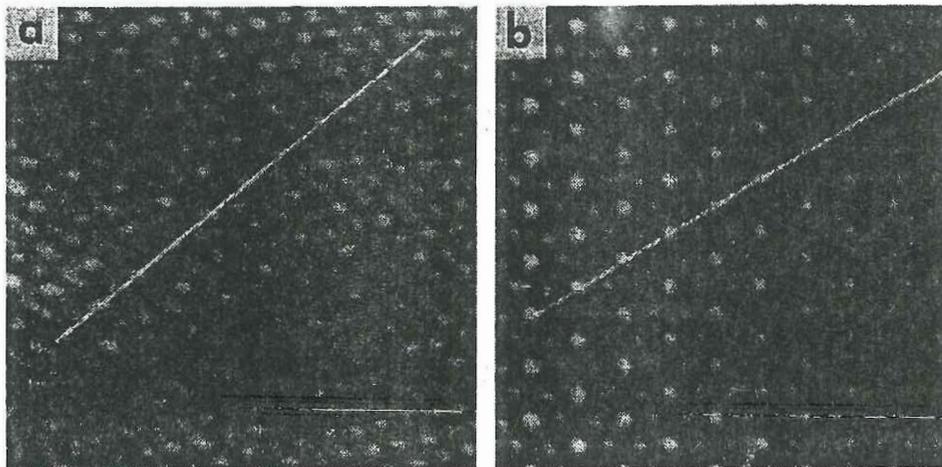


Fig. 3. $40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$ images of a SS decaying from left to right. The Pt particle is located at the left side of the experimental image (a). (b) Simulated image where two components of the symmetric wave function have double the amplitude (constructive interference) relative to the other components, and decay towards the right side of the simulated image.

tude ($a_i = 1$, $b_i = 1$) represents an unperturbed or normal wave function component. Other values for the coefficients different than one or with a phase term different from zero ($\phi_i \neq 0$, $\theta_i \neq 0$) represents a scattered wave. The decay of a SS observed experimentally is simulated by varying the appropriate coefficient of a scattered wave component from a proposed value towards a unit value (unperturbed surface), along the direction of the corresponding wave vector during the calculation of the image. For those simulated images where no decay with distance is present, all parameters remain constant throughout the calculation.

Fig. 2a shows a typical SS observed by STM surrounding a platinum particle on a HOPG graphite substrate. The SS has several distinct patterns depending on the polar angle about the particle, probably attributed to the different ways the edge of the particle scatters the electron wave function for the allowed Fermi vectors directions. Since there is no clear symmetry for the SS around the Pt particle, one can assume, according to the work of Mizes and Foster, that the same applies for the particle itself [2], although not clearly defined in this image. This is typical of STM images of superstructures.

The images in Figs. 2b–2e are computer simulations corresponding to different zones of the SS in 2a. For each theoretical image different values of a_i , b_i , ϕ_i and θ_i were used for the calculations. This is expected since the particle, as seen in Fig. 2a, does not have an isotropic scattering nature, but in every case there is a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ periodicity.

Fig. 3a shows another STM image with a pattern first reported by Xhie et al. of a SS around a Pt particle [3]. This SS is characterized by its alternating round and bone-shape spots, the round spots being brightest. As the distance from the particle increases the SS decays and the graphite's hexagonal structure is recovered. These features are reproduced in the simulated image in Fig. 3b, where two components of the symmetric wave function have an amplitude double the intensity of the other components at the left side of the image, and decaying in amplitude towards the right side of the image, where all components are present with equal amplitude.

In Fig. 4 we simulate an effect experimentally observed and reported by Xhie et al., consisting in the gradual change in the orientation of the bright

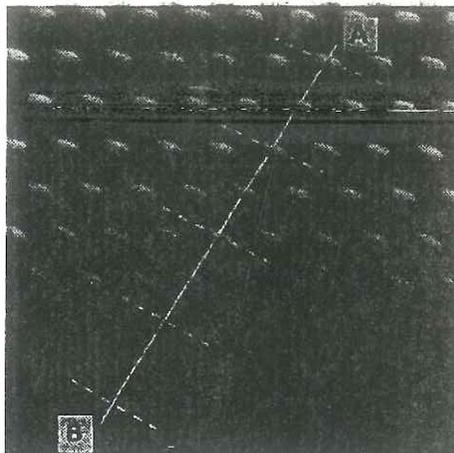


Fig. 4. $40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$ simulated image of an effect reported by Xhie et al. (see Ref. [3]), consisting in the gradual change in the orientation of the bright spots (dimers) along the A–B line. For this calculation two scatter waves are present, with different amplitudes and different decay rates.

spots (dimers) along the A–B line [3], from the upper region where the scattering particle is located, to the lower part of the image. They attributed the effect to the “different intensities and different decay rates of a periodic charge density modulation”. This image was calculated by giving different values to coefficients a_1 and a_2 , corresponding to components with wave vectors k_1 and k_2 respectively of the symmetric wave function, and gradually lowering the amplitude of a_1 to simulate the decay of the scattered wave function in the k_1 direction, from a maximum amplitude at the top of the image (close to the particle) towards a minimum in the bottom of the image. The other coefficients, a_3 and the b_i , all remain at a constant and equal value. So for this particular image, and within the framework of the interference model, the observed effect can be explained by the interference of two scattered waves in the k_1 and k_2 directions, each having different amplitudes and different decay rates, which agrees well with the analysis given by Xhie et al. of their experimental STM image.

Multiple tunneling tips are known to produce peculiar structures in graphite and other layered materials. This mechanism has been used to explain the observed moiré patterns [1] and the loss of threefold symmetry of graphite [10], but those images do not

resemble the SS with the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ periodicity discussed here. Imaging with multiple tips in STM cannot introduce the smaller magnitude Fourier components present in a superstructure.

When considering a particular pattern of a SS one has to account for a possible tip asymmetry, so only those observed SS where a perfect threefold symmetry lattice of the graphite is observed simultaneously in a region beyond the SS are presented here.

The effect of a localized perturbation on the surface is to add a standing wave, so when interference occurs with a normal electron wave, the electron density is redistributed over the graphite lattice destroying the equivalency of the β atoms and, in some cases, producing an apparent atomic displacement when imaged by STM [2,3].

Fig. 5a shows another SS found near a Pt particle, in 5b we show a simulated image generated by

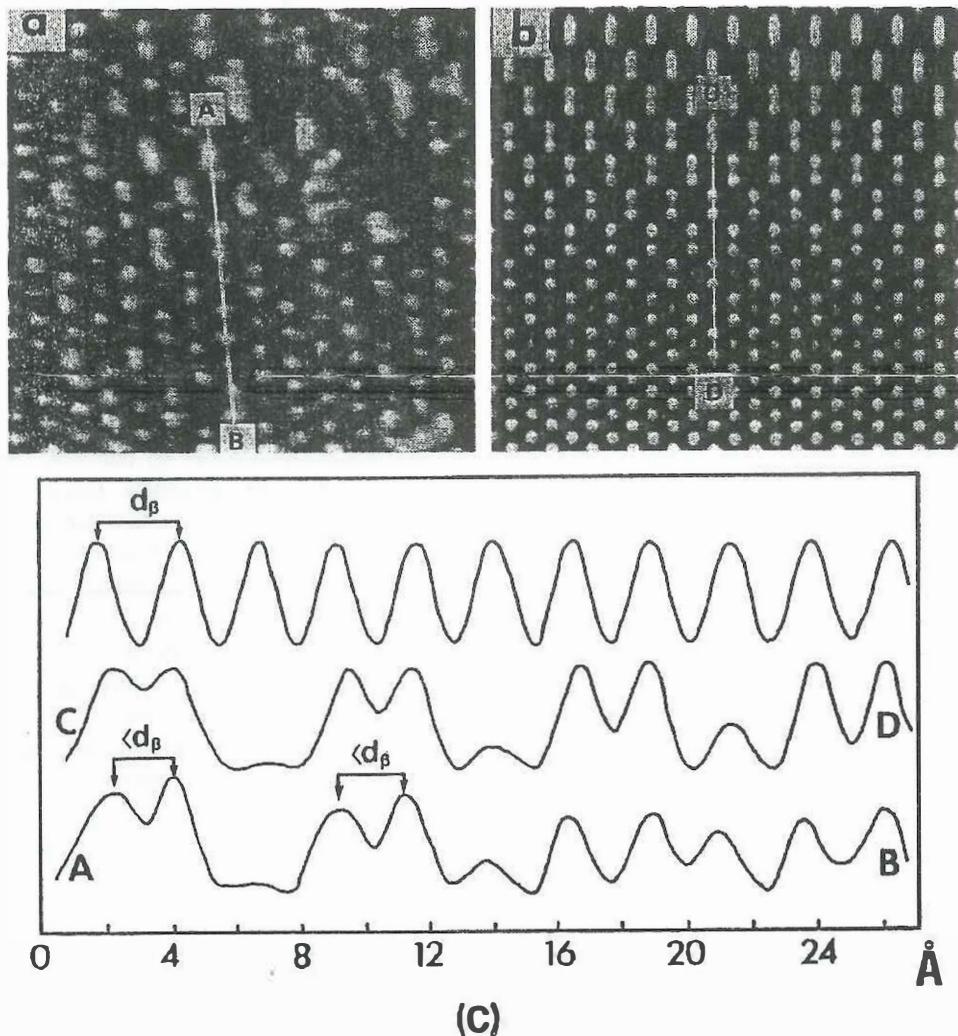


Fig. 5. (a) $40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$ STM image of a SS surrounding a Pt particle on HOPG. (b) $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ simulated image generated with a single component scattered wave in the vertical direction that decays linearly with distance. In both images bright elongated spots split into two individual spots when the SS decays. (c) cross section cuts approximately 27 \AA in length of the experimental (A-B line) and simulated (C-D line) images. Top curve is a cross section cut of an unperturbed graphite surface along the close-packed direction of the β sites for reference. Atoms appeared to have move closer together (indicated by arrows) and gradually separate as the SS decays.

considering a single component scattered wave that decays with distance. In both images single bright elongated spots (top part of the images) begin to split into two well-defined maxima, and eventually into two individual spots (bottom part of images) to coincide with β sites of the unperturbed graphite lattice. This is clearly demonstrated in the graph in Fig. 5c, where the curves represent cross section cuts approximately 27 Å in length taken from images in Figs. 5a and 5b (bottom and middle curve respectively). In both curves the SS decays from left to right, the left part being closest to the scattering element, in this case a metal particle. The top curve is a cross section of an unperturbed graphite surface along the close-packed direction of the β sites lattice to serve as reference to the lower curves. The spots closest together (mark by arrows) have a separation smaller than d_β , i.e., atoms appeared to have moved closer where the SS is strongest, gradually separate as the SS decays, and eventually the curve's maxima coincides with the β sites of the upper curve. Since the atoms cannot be that close, the bright spots of the SS do not represent real atomic positions of the carbon atoms or a real surface reconstruction [3].

Similar oscillations or ripples of the charge density have been detected on surfaces of noble metals that support surface states [11,12]. The electrons from these states are scattered when they encounter a step edge or a point defect and can interfere with incoming surface electrons. When this surfaces are imaged with an STM in a constant current or topographical mode, the interference patterns are seen as ripples emanating from the defect. Crommie et al. have shown that the tunneling current that make up the STM image can have the contribution of several electron states at the Fermi level [12], whereas in the case of the SS on graphite the STM image at a low bias voltages has a contribution of a single electron state [5].

5. Conclusion

The superstructures frequently observed by scanning tunneling microscopy around metal particles come in a variety of patterns depending on the polar angle about the perturbation. The simple interference model proposed by Shedd et al. can simulate a few of the observed superstructures. We found that by introducing a phase factor in the symmetric and antisymmetric electron wave functions to account for the different ways a wave can be scattered, and by considering multiple component interference, one can simulate other more complex observed and reported superstructures with a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ periodicity.

Acknowledgements

The authors wish to thank John Bulicz for the fruitful discussions, and Mr. G. Vilchis for his technical support.

References

- [1] T.R. Albrecht, H.A. Mizes, J. Nogami, Sang-il Park and C.F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 362.
- [2] H.A. Mizes and J.S. Foster, *Science* 244 (1989) 559.
- [3] J. Xhie, K. Sattler, U. Müller, N. Venkateswaran and G. Raina, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 8917.
- [4] J. Yan et al. *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 1390.
- [5] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 440.
- [6] G.M. Shedd and P.E. Russell, *Surf. Sci.* 266 (1992) 259.
- [7] Digital Instruments, Inc., Santa Barbara, CA.
- [8] J. Valenzuela-Benavides, *Rev. Sci. Instrum.* 65 (1994) 2733.
- [9] D.T. Tománek, S.G. Louie, H.J. Mamin, D.W. Abraham, R.E. Thomson, E. Ganz and J. Clarke, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 7790.
- [10] H.A. Mizes, Sang-il Park and W.A. Harrison, *Phys. Rev B* 36 (1987) 4491.
- [11] Y. Hasegawa and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1987) 1071.
- [12] M.F. Crommie, C.P. Lutz and D.M. Eigler, *Nature* 363 (1993) 524; *Science* 262 (1993) 218.