

**Sistemas metal-semiconductor estudiados mediante
microscopía de efecto túnel de temperatura variable:
propiedades electrónicas, transiciones de fase y
difusión superficial**



Memoria presentada por
Iván Brihuega Álvarez
para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas
Departamento de Física de la Materia Condensada
Universidad Autónoma de Madrid

Director de la tesis:
José María Gómez Rodríguez

Cubierta:

Yo no busco encuentro. Luis Brihuega (1981).

Gracias abuelo.

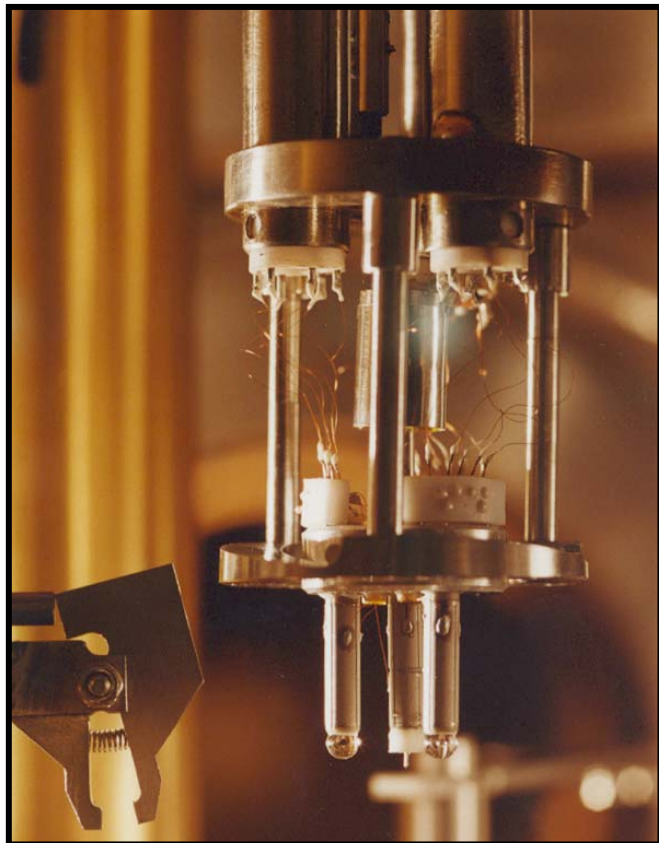
Contenido

1. Introducción.....	7
1.1 Fundamentos del STM.....	14
1.2 Descripción del sistema experimental.....	24
Bibliografía.....	26
2. Propiedades electrónicas de una monocapa metálica crecida sobre un sustrato semiconductor.....	29
2.1 Motivación.....	32
2.1.1 Estados de tipo Shockley en metales nobles. Introducción y medida con STM.....	33
2.1.2 Siliciuro de erbio: metal bidimensional crecido sobre sustrato semiconductor.....	41
2.2 ErSi ₂ . Monocapa metálica continua: metal bidimensional ideal.....	43
2.2.1 Preparación y morfología de las muestras.....	43
2.2.2 Aparición del patrón de interferencia cuántico y efectos de confinamiento.....	45
2.2.3 Determinación de la relación de dispersión.....	50
2.2.4 Simulación de las imágenes de conductancia túnel.....	56
2.2.5 Estructura de bandas calculada mediante primeros principios.....	58
2.3 ErSi ₂ . Monocapa metálica discontinua: limitación al transporte electrónico.	61
2.3.1 Detalles experimentales.....	62
2.3.2 Resultados obtenidos mediante STM/STS: desplazamiento de las estructuras espectroscópicas al aumentar la corriente inyectada.....	63
2.3.3 Discusión de los resultados.	71
2.3.3.1 Interacción electrostática punta-muestra.	71
2.3.3.2 Transporte de cargas en la dirección perpendicular a la superficie.	72
2.3.3.3 Transporte de cargas en la dirección paralela a la superficie. .	75
Conclusiones.....	77
Bibliografía.....	79

3. Transiciones de Fase en los sistemas Pb/Si(111) y Pb/Ge(111).	83
3.1 ¿Qué sabemos de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$?	86
3.1.1 Pb/Ge(111): descubrimiento de la transición de fase y modelo de onda de densidad de carga de superficie.	88
3.1.2 Sn/Ge(111): transición de fase y discrepancias con el modelo SCDW.	91
3.1.3 Modelo de fluctuaciones dinámicas estabilizadas mediante un fonón blando.	93
3.1.4 Presencia de defectos en la transición de fase.	97
3.2 Carácter intrínseco de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ en Pb/Si(111).	98
3.2.1 ¿Por qué Pb/Si(111)?	98
3.2.2 Preparación y morfología de las muestras.	99
3.2.3 Experimentos de STM de temperatura “realmente” variable.	102
3.2.4 Determinación de la temperatura crítica y carácter reversible de la transición de fase.	107
3.2.5 Confirmación del carácter intrínseco de la transición mediante cálculos de primeros principios.	109
3.2.6 Influencia de los defectos.	115
3.3 El sistema α-Pb/Ge(111) a baja temperatura: Existencia de la fase (3×3) a 10 K.	126
3.3.1 Predicción y descubrimiento de una nueva transición de fase.	127
3.3.2 Detalles experimentales.	129
3.3.3 Evolución del sistema α -Pb/Ge(111) en función de la temperatura desde el “punto de vista” de las imágenes de STM de estados ocupados.	130
3.3.4 ¿Son los defectos puntuales móviles?	132
3.3.5 El sistema α -Pb/Ge(111) a baja temperatura “visto” simultáneamente a estados ocupados y vacíos. Existencia de una fase (3×3) a 10 K.	135
3.3.6 Influencia del STM en las medidas de baja temperatura.	137
3.3.7 Discusión de los resultados.	139
Conclusiones.	142
Bibliografía.	144

4. Difusión superficial.....	147
4.1 Difusión superficial de vacantes individuales en Ge(111)-c(2x8).....	151
4.1.1 Introducción.....	151
4.1.2 La superficie Ge(111)-c(2x8) y el proceso de creación de vacantes....	152
4.1.3 Difusión térmica de las vacantes individuales: Análisis isótropo.	155
4.1.4 Anisotropía del proceso de difusión.	160
4.1.5 Creación de las vacantes a baja temperatura.	167
4.2 Difusión de adátomos individuales de Pb sobre la superficie Pb/Si(111)-	
($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°.....	169
4.2.1 Motivación.....	169
4.2.2 Detalles experimentales y naturaleza de los adátomos.....	171
4.2.3 Análisis de la difusión de los adátomos individuales de Pb.....	173
4.3 Influencia de la transición de fase (3×3) $\Leftrightarrow$ ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° en el sistema	
adátomos extra de Pb adsorbidos sobre 1/3 ML Pb/Si(111): modificación	
del sustrato e interacción adátomo-adátomo.	181
4.3.1 Perturbación del sustrato inducida por el adátomo adsorbido.....	181
4.3.2 Interacción adátomo-adátomo mediada por el sustrato.	185
Conclusiones.....	195
Bibliografía.....	197
Conclusiones generales.....	201
Publicaciones	207
Agradecimientos.....	209

Capítulo 1. Introducción



1. Introducción

Investigar los sistemas formados por metales adsorbidos en superficies semiconductoras significa encontrarse con una enorme variedad de propiedades fascinantes, consecuencia del gran número de superficies semiconductoras disponibles y de la distinta naturaleza de los metales adsorbidos. Entender los mecanismos que gobiernan el comportamiento de estos sistemas metal-semiconductor requiere estudiarlos desde una perspectiva amplia, ya que los procesos que en ellos tienen lugar no ocurren de forma independiente, sino que suelen ser consecuencia de la existencia y/o interacción simultánea de varios de estos procesos. La presente tesis doctoral aborda tres de los aspectos más relevantes para la comprensión de estos sistemas metal-semiconductor, como son, las propiedades electrónicas, las transiciones de fase y la difusión superficial. La estructura electrónica se refleja en las propiedades de la superficie como, por ejemplo, la reactividad química, la energía libre, la conductividad superficial o la función de trabajo. Esta estructura electrónica se ve fuertemente afectada cuando se depositan átomos metálicos, incluso a recubrimientos muy por debajo de una monocapa. Una vez depositados estos adsorbatos metálicos en la superficie limpia, las condiciones de formación y el intervalo de estabilidad de las distintas fases de superficie existentes vendrán determinadas por el diagrama de fases específico del sistema adsorbato metálico-sustrato semiconductor en cuestión. En estos diagramas se indica cuál de las diversas fases del sistema tiene lugar en función de la temperatura y el recubrimiento. La evolución desde una fase hasta otra puede realizarse bien mediante la variación del recubrimiento o bien cambiando la temperatura de la muestra y cuando esta transformación tiene lugar se está produciendo una transición de fase bidimensional. En la formación de las distintas fases va a jugar un papel fundamental la difusión de las especies adsorbidas. De este modo, el estado macroscópico final del sistema no será obligatoriamente el más estable, sino que también dependerá de la cinética del mismo, es decir, de los distintos caminos que las especies adsorbidas puedan recorrer hasta alcanzar la configuración final. Por tanto, profundizar en el conocimiento de estos sistemas metal-semiconductor requiere de una comprensión global de los mismos, incluso cuando el objetivo se limita a intentar entender una propiedad concreta.

El estudio de estas propiedades se enmarca dentro de la denominada física de superficies. Esta rama de la física ha experimentado una espectacular transformación en

las últimas décadas. Varios han sido los motivos que han desencadenado este gran avance. Por un lado el desarrollo de la tecnología de ultra alto vacío (UHV, *ultra-high vacuum*) ha permitido mantener las superficies suficientemente limpias durante el tiempo necesario para su análisis. Por otro, la aparición de nuevas técnicas experimentales, tanto de análisis como de preparación, ha hecho posible el crecimiento de superficies con un alto grado de perfección y su posterior caracterización con una precisión cada vez mayor. Además, el entendimiento teórico de los fenómenos que acontecen en las superficies ha experimentado un crecimiento paralelo, impulsado en parte por unos procesadores digitales cada vez más potentes. Finalmente, todos estos avances no hubiesen sido posibles de no haber mediado poderosos intereses económicos dada la importantísima implicación tecnológica que tiene la comprensión y control de los procesos que rigen el comportamiento de las superficies (entre otros, miniaturización de dispositivos semiconductores u optimización de procesos catalíticos).

Dentro de las nuevas técnicas desarrolladas para el análisis de las superficies se encuentra el microscopio de efecto túnel (STM, *scanning tunneling microscope*). Este microscopio, inventado por Binnig y Rohrer en 1981 [Binnig 1982a, Binnig 1982b, 1982c, 1983], revolucionó la investigación de las superficies. Desde sus primeros inicios tuvo una enorme aceptación (como demuestra el Premio Nobel obtenido sólo cinco años después por sus inventores) debido a que permitía la visualización directa de las superficies con resolución atómica. La característica principal del STM es su capacidad para interactuar con las superficies de forma local. Mediante STM es posible obtener información en el espacio real de la estructura atómica y electrónica de las superficies con altísima resolución espacial. Además, el STM puede ser empleado para modificar las superficies, siendo posible incluso la manipulación de átomos y moléculas individuales y se ha considerado una herramienta fundamental en el campo de las nacientes Nanociencia y Nanotecnología. Otra de las ventajas que presenta el STM es que puede ser utilizado en diferentes entornos como UHV, aire o líquidos, y que permite trabajar con una gran variedad de muestras (metales y semiconductores). También es importante conocer cuáles son las limitaciones de esta herramienta. Las dos principales quizás sean la falta de sensibilidad química y la dificultad que existe a la hora de hacer una interpretación directa de las imágenes obtenidas, lo que se debe en parte a la imposibilidad de obtener una punta perfectamente definida. Esto hace que en muchos casos sea necesario complementar la información obtenida por medio de STM con otras técnicas bien experimentales, bien teóricas.

Los resultados que presento en esta memoria han sido obtenidos mediante un sistema de UHV equipado con un STM de temperatura variable (VT-STM, *variable temperature-scanning tunneling microscope*). La posibilidad de cambiar la temperatura de la muestra amplía el espectro de experimentos disponibles permitiendo, por ejemplo, el estudio de procesos activados térmicamente o mediados por la temperatura y, en el caso de trabajar a temperaturas criogénicas, la mejora de la resolución espectroscópica.

Las superficies semiconductoras elegidas como sustrato son el Si(111) y el Ge(111). Tanto el silicio como el germanio cristalizan formando una estructura de tipo diamante y ambos son semiconductores de gap indirecto. Las reconstrucciones más estables de estos dos sistemas son el Si(111)-(7x7) y el Ge(111)-c(2x8), que fueron las dos primeras superficies semiconductoras medidas mediante STM [Binnig 1983, Becker 1985]. De hecho, las imágenes de STM obtenidas en estas reconstrucciones jugaron un papel fundamental en el establecimiento del modelo definitivo de las mismas. Estas superficies han sido estudiadas de forma exhaustiva, por lo que su estructura atómica y electrónica es perfectamente conocida. En la presente tesis doctoral, todos los experimentos realizados se iniciaron con la preparación de una de estas dos reconstrucciones. De este modo se pretendió empezar los experimentos a partir de un sustrato bien conocido y perfectamente reproducible.

Como adsorbatos metálicos se han empleado tanto Er como Pb trabajando siempre en el régimen de recubrimientos menores o iguales que una monocapa (de aquí en adelante se definirá 1 monocapa (ML, *monolayer*) como la densidad atómica de la superficie (1x1) del sustrato sin reconstruir). Al crecer Er sobre Si(111) se forman los llamados siliciuros de tierras raras que pueden ser crecidos epitaxialmente con un alto grado de perfección [Arnaud d'Avitaya 1989, Lollman 1993] lo que, unido a la baja barrera Schottky que presentan cuando se crecen sobre Si(111) de tipo n [Vandre 1999], los hacen muy atractivos desde el punto de vista de la tecnología basada en Si. Los sistemas formados por Pb sobre Si(111) o Ge(111) presentan complejos diagramas de fases [Grey 1988, Ganz 1991, Reedijk 2003] en los cuales tanto el recubrimiento como la temperatura y el historial de calentamiento juegan un papel relevante. Por tanto, estos sistemas brindan una magnífica oportunidad para acceder a diversas fases con sólo cambiar la temperatura o recubrimiento de la muestra.

La presente memoria refleja gran parte del trabajo de investigación que he llevado a cabo en el Laboratorio de Nuevas Microscopías desde mi incorporación al mismo en el año 2000. Este trabajo se centra en el estudio, a escala atómica, de los

sistemas metal-semiconductor empleando el VT-STM como técnica experimental. La memoria está estructurada de la siguiente manera.

En este capítulo se realiza una concisa introducción que incluirá los fundamentos básicos del STM y una breve descripción del sistema experimental.

El capítulo 2 aborda el estudio de las propiedades electrónicas de una monocapa metálica crecida sobre un sustrato semiconductor, un sistema que puede ser considerado como una mejor aproximación a la realización experimental de un metal 2D que las superficies (111) de los metales nobles. El sistema empleado es el formado por 1 ML de Er crecida sobre un sustrato de Si(111). Para recubrimientos > 0.5 ML se tiene la formación de una monocapa continua de ErSi_2 que presenta estados de superficie en las cercanías del nivel de Fermi, es decir, para un intervalo de energías en las cuales esencialmente no existen estados del sustrato. Como se verá, en este sistema se han detectado patrones de interferencia cuánticos y efectos de confinamiento electrónico similares a los originados por los electrones de los estados de tipo Shockley existentes en las superficies (111) de los metales nobles. En la segunda parte de este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos para recubrimientos menores que ~ 0.5 ML. A estos recubrimientos la monocapa metálica deja de ser continua y el sistema es el formado por islas metálicas 2D de tamaño nanométrico sobre un sustrato semiconductor. La estructura electrónica de estas islas 2D presenta rasgos característicos de la capa continua. Sin embargo, su estudio mediante STM revela la existencia de una limitación al transporte electrónico en la dirección paralela a la superficie a baja temperatura.

En el capítulo 3 se hace uso de los sistemas metal-semiconductor para investigar algunas transiciones de fase en dos dimensiones. El ejemplo elegido ha sido la transición de fase mediada por la temperatura $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Desde su descubrimiento en 1996 [Carpinelli 1996], esta transición estructural, que tiene lugar en los sistemas formados por $1/3$ ML de Pb o Sn sobre Ge(111) y $1/3$ ML de Pb sobre Si(111), ha sido el centro de una fuerte controversia acerca tanto de su naturaleza como de su fuerza motriz. En este capítulo se estudiarán los sistemas formados por $1/3$ ML de Pb sobre Si(111) y Ge(111). Gracias a nuestros experimentos de STM de temperatura “realmente” variable se ha observado, por primera vez, la evolución de esta transición de fase con resolución atómica en el espacio real y en tiempo real. En el sistema Pb/Si(111) este hecho, junto con los grandes dominios libres de defectos que ha sido posible crecer y nuestros cálculos de primeros principios, ha permitido detectar el carácter intrínseco de la transición de fase, descartando que los defectos puntuales

jueguen un papel fundamental como fuerza motriz de la misma. En el sistema Pb/Ge(111) se ha publicado muy recientemente [Guo 2005] la existencia de una nueva fase desordenada de tipo vítrea cuando disminuye aún más la temperatura de la muestra. Nuestros experimentos de STM, realizados a temperaturas tan bajas como 10 K (la más baja jamás empleada para este sistema) muestran una serie de resultados desconcertantes que cuestionan seriamente la naturaleza y/o existencia de la nueva fase (fuertemente influenciada por la presencia del STM).

El cuarto y último capítulo de la memoria está dedicado a la difusión superficial. En la primera parte del capítulo se estudia la difusión de vacantes individuales, creadas de forma selectiva con la punta del STM, en la superficie Ge(111)-c(2x8). La formación y migración de las vacantes suele controlar la movilidad de los átomos que forman parte de las capas atómicas completas (es decir, de las capas en las que la gran mayoría de las posiciones atómicas están ocupadas). Se verá que esta difusión presenta una ligera anisotropía y se demostrará la posibilidad de crear las vacantes individuales en un amplio intervalo de temperaturas de muestra. En la segunda parte del capítulo, se estudia el sistema formado por adátomos adicionales de Pb adsorbidos sobre el sustrato 1/3 ML Pb/Si(111). Como se muestra en el capítulo 3, este sustrato presenta la transición de fase mediada por la temperatura $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. En primer lugar se estudia la difusión de los adátomos adicionales de Pb sobre la superficie Pb/Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, determinándose el sitio de adsorción de los adátomos así como la energía de activación de la barrera y el factor preexponencial. Posteriormente se investiga la influencia que la transición de fase ejerce sobre el sistema, encontrándose que a temperaturas por encima de la temperatura crítica la presencia del adátomo adicional de Pb modifica localmente el sustrato, estabilizando tres dominios de la fase de baja temperatura (3×3) , y detectándose la existencia de una interacción no monótona adátomo-adátomo mediada por el sustrato, también relacionada con la fase de baja temperatura (3×3) .

1.1 Fundamentos del STM

Los fundamentos del STM están basados en la mecánica cuántica, siendo el principio que domina todas las medidas el efecto túnel, un efecto que establece que cuando una partícula incide sobre una barrera de energía potencial mayor que la energía cinética de la propia partícula, existe una cierta probabilidad de que esta partícula atraviese la barrera. Mientras que según la mecánica clásica esta probabilidad sería cero, la mecánica cuántica establece que el valor de esta probabilidad de transmisión es:

$$T = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2(\sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2} d)}, \quad (1.1)$$

donde d es la anchura de la barrera, m es la masa de la partícula, $\hbar = h/2\pi$ es la constante de Planck racionalizada, E es la energía de la partícula y V_0 es la altura de la barrera.

En el límite de transmisión débil ($\kappa d \gg 1$)

$$T \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\kappa d}, \quad (1.2)$$

donde $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$.

En el caso de un metal o semiconductor existen electrones en un determinado intervalo de energías E ($E < E_F$, donde E_F es la energía del nivel de Fermi.). Para estos electrones la intercara de este metal o semiconductor con el vacío representa una barrera de energía cuya altura vendrá determinada por la función de trabajo W (W se define como la separación entre el nivel de Fermi y el nivel de vacío) (ver figura 1.1a). Por tanto, la función de onda del electrón en el interior de esta barrera vendrá dada por:

$$\psi(d) = \psi(0) e^{-\kappa d}, \quad (1.3)$$

Si ahora se coloca otro metal o semiconductor a una distancia lo suficientemente cercana, se producirá el solape de las funciones de onda de los electrones situados a ambos lados de la barrera y la probabilidad de que un electrón atraviese esta barrera entre los dos electrodos estará gobernada por el efecto túnel. Para que pueda producirse el flujo de los electrones de un electrodo a otro, es necesario aplicar una diferencia de voltaje entre ambos, ya que sólo los electrones con energías entre los niveles de Fermi de ambos electrodos pueden hacer túnel. Más concretamente, los electrones situados en los estados ocupados del electrodo negativo con energías E tales que, $E_F > E > E_F - eV$, podrán pasar a los estados vacíos del electrodo positivo (ver figura 1.1b). El valor de la

altura de la barrera V_0 no es constante a lo largo del gap; aquí, por simplicidad, lo sustituiremos por su valor medio. Además, para los parámetros típicos del sistema, el límite de transmisión débil ($kd \gg 1$) resulta apropiado. Entonces, la corriente de túnel, I , puede ser expresada como:

$$I \propto e^{-2\kappa d}. \quad (1.4)$$

Esta expresión, obtenida a partir del simplificado modelo unidimensional de electrodos planos, es la base del funcionamiento del STM (en un STM los correspondientes electrodos serían la punta del STM y la muestra). En esta expresión puede apreciarse la dependencia exponencial de la corriente de túnel con la distancia punta-muestra (d), lo que, para parámetros de trabajo típicos ($d \sim 5\text{-}10 \text{ \AA}$ y $\kappa \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$), se refleja en que una variación de la distancia punta-muestra de $1 \text{ \AA}$ provoca un cambio de un orden de magnitud en la corriente de túnel. Como consecuencia, el STM es una herramienta con una enorme sensibilidad a la distancia punta-muestra, lo que le confiere una altísima resolución vertical ($< 0.01 \text{ \AA}$).

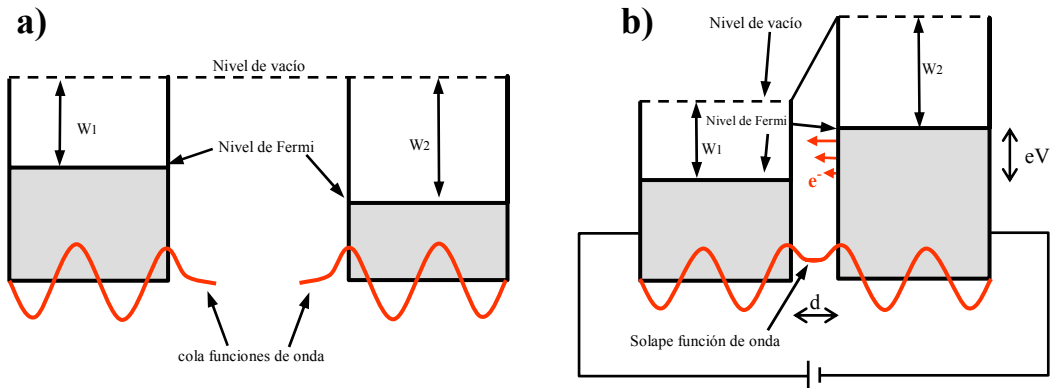


Figura 1.1. (a), (b) Esquema unidimensional de energías para dos electrodos metálicos muy alejados entre sí (a) y a una distancia a la cual se produce el solapamiento de las funciones de onda debido al proceso de túnel entre los dos electrodos (b).

Para obtener imágenes de la superficie, es necesario conseguir mover la punta del STM por encima de ésta manteniendo una distancia punta-muestra de unos pocos $\text{\AA}$. Esto es realizable empleando un sistema de piezoeléctricos que nos va a permitir desplazar la punta del STM con la enorme precisión requerida [Stroscio 1993, Wiesendanger 1994, Bonnell 2001]. Esta visión más que simplificada del funcionamiento del STM nos permite, sin embargo, entender de forma cualitativa los dos modos mas empleados para la obtención de información topográfica de la muestra: corriente constante y altura constante. En el modo de corriente constante, se emplea un circuito de retroalimentación que regula la distancia punta-muestra de manera que la corriente de túnel se mantenga siempre en un valor fijo mientras la punta se desplaza de forma lateral por encima de la

muestra (figura 1.2a). Por tanto, en este modo de operación (que es el más comúnmente usado) se obtiene un mapa de la superficie $z(x,y)$ como el mostrado en la figura 1.2b. En el modo de altura constante, la distancia punta-muestra se mantiene fija y sólo se varía la posición (x,y) de la punta (figura 1.2c), obteniéndose así un mapa de la superficie $I(x,y)$ como el de la figura 1.2d. Este modo sólo es aplicable a muestras muy planas (aunque tiene la ventaja de poder realizarse con una velocidad de barrido mayor ya que no necesita del circuito de retroalimentación).

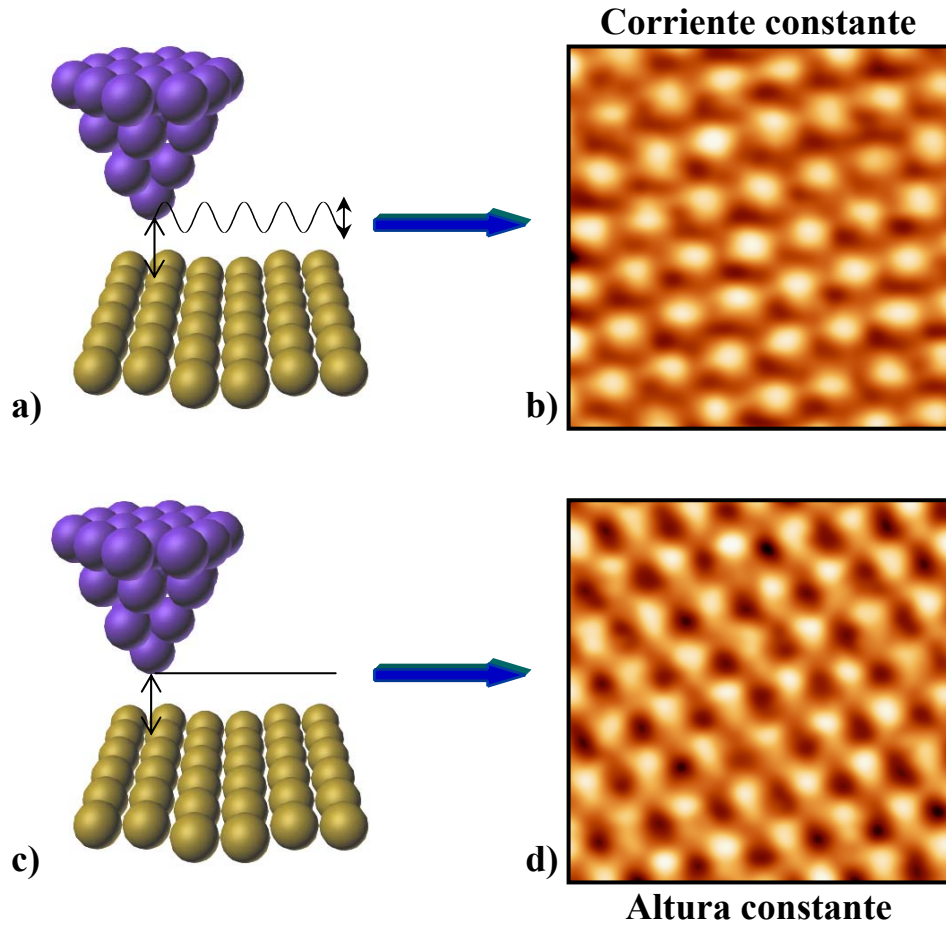


Figura 1.2. (a) Esquema de una punta de STM midiendo en el modo de corriente constante. La línea curva ilustra el desplazamiento z de la punta a lo largo de una línea horizontal de la imagen. (b) Imagen de STM de corriente constante de una superficie de grafito. (c) Esquema de una punta de STM midiendo en el modo de altura constante. La línea recta ilustra el hecho de que la punta no modifica su posición z a lo largo de la imagen. (d) Imagen de STM de altura constante de una superficie de grafito. Parámetros de túnel $V_m = +50$ mV, $I_t = 5$ nA, tamaño 1.5×1.5 nm² para ambas imágenes. Las imágenes (b) y (d), adquiridas en el transcurso de la presente tesis doctoral, se midieron al aire a temperatura ambiente.

Aunque el modelo anteriormente descrito es útil para tener una idea intuitiva del funcionamiento del STM, interpretar las imágenes obtenidas mediante este microscopio requiere un aproximación más realista del problema. Según teoría de perturbaciones a primer orden, la corriente de túnel se puede expresar como [Stroscio 1993]:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{t,s} [f(E_t) - f(E_s)] |M_{ts}|^2 \delta(E_t - E_s + eV), \quad (1.5)$$

donde $f(E)$ es la función de Fermi-Dirac, V el voltaje de túnel aplicado y los subíndices t y s se refieren a la punta y a la muestra respectivamente. El mayor problema de esta expresión es el cálculo de los elementos de matriz de túnel M_{ts} entre los estados φ_t de la punta y los estados φ_s de la muestra. Bardeen [Bardeen 1961] demostró que bajo ciertas condiciones

$$M_{ts} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} [\varphi_t^*(\vec{r}) \nabla \varphi_s(\vec{r}) - \varphi_s(\vec{r}) \nabla \varphi_t^*(\vec{r})] d^2 \vec{r}, \quad (1.6)$$

donde Σ representa cualquier superficie situada en la región de vacío entre los dos electrodos. La punta y la muestra se tratan como sistemas aislados que interactúan débilmente (no se corrigen sus funciones de onda ni sus energías por la interacción entre ambas).

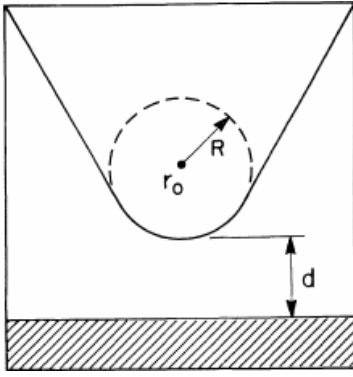


Figura 1.3. Esquema del sistema punta-muestra según el modelo de Tersoff y Hamann [Tersoff 1983].

Tersoff y Hamann [Tersoff 1983, 1985] obtuvieron el valor de la corriente de túnel, a partir del formalismo de Bardeen, simulando el sistema de la siguiente manera: consideraron una punta de STM con un radio de curvatura R y una función de onda asociada de tipo s (figura 1.3). Además realizaron las siguientes simplificaciones: funciones de trabajo iguales para los dos electrodos, temperatura del sistema cero, régimen de pequeños voltajes de túnel y aproximación de electrodos independientes. Estas aproximaciones simplifican enormemente el cálculo de la corriente de túnel, obteniéndose:

$$I \propto \sum_v |\psi_v(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_v - E_F) \equiv \rho(\vec{r}_0, E_F). \quad (1.7)$$

Por tanto, dentro de este modelo, las imágenes de STM son un reflejo de la densidad local de estados (LDOS, *local density of states*) de la muestra al nivel de Fermi (es decir, corresponden a una isosuperficie de LDOS constante). Esta conclusión va seguir siendo aproximadamente correcta incluso en tratamientos de la corriente de túnel mucho más

completos. De este modo, el modelo de Tersoff y Hamann pone de relieve una característica importantísima del STM: la información obtenida a partir de las imágenes de STM no puede ser asociada de forma directa con la topografía del sistema. Esta característica, inherente al STM, supone lógicamente una desventaja a la hora de interpretar los resultados en términos topográficos. Sin embargo, gracias a ella ha sido posible desarrollar un potentísimo modo de operación del STM: la espectroscopía de efecto túnel (STS, *scanning tunneling spectroscopy*).

La espectroscopía túnel saca partido del hecho de que la densidad local de estados de la muestra contribuya a la corriente de túnel para obtener información local de la estructura electrónica de la muestra a escala atómica. Con el fin de poder interpretar correctamente los resultados, es necesario obtener una expresión de la corriente de túnel apropiada para voltajes mayores que unos pocos milivoltios. Para voltajes de túnel moderados (menores que las funciones de trabajo de la punta y la muestra) la corriente de túnel se puede expresar como [Selloni 1985, Lang 1986]

$$I(\vec{r}, V) \propto \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_t(E - eV) \rho_s(\vec{r}, E) T(\vec{r}, E, eV) dE, \quad (1.8)$$

donde $\rho_t(E - eV)$ es la densidad de estados de la punta, $\rho_s(\vec{r}, E)$ es la densidad de estados de la muestra en la posición $\vec{r}$ a la energía E , V es el voltaje aplicado a la muestra y $T(\vec{r}, E, eV)$ es la probabilidad de transmisión a través de la barrera túnel para electrones con energía E y un voltaje aplicado V .

Esta expresión indica que la corriente de túnel, para un voltaje de muestra V , viene dada por la contribución de la densidad local de estados de la muestra con energías entre el nivel de Fermi y $E_F + eV$. Entonces, si se aplica un voltaje de muestra positivo se obtiene información de los estados vacíos de la muestra y si el voltaje de muestra aplicado es negativo la información que se obtiene proviene de los estados ocupados de la misma (figuras 1.4b, 1.4a respectivamente). Este hecho es aprovechado en un modo característico de medida de STS, las imágenes simultáneas de doble polaridad [Stroscio 1986]. En este modo de medida se adquieren dos imágenes a distinta polaridad de forma simultánea, lo que permite comparar la información de los estados ocupados y vacíos de una determinada región de la muestra. En la presente tesis doctoral, para adquirir imágenes simultáneas de doble polaridad el barrido de cada línea horizontal de la imagen se realizó dos veces, adquiriéndose la primera vez a una polaridad y la segunda vez a otro voltaje distinto. Las figuras 1.4c, 1.4d muestran un

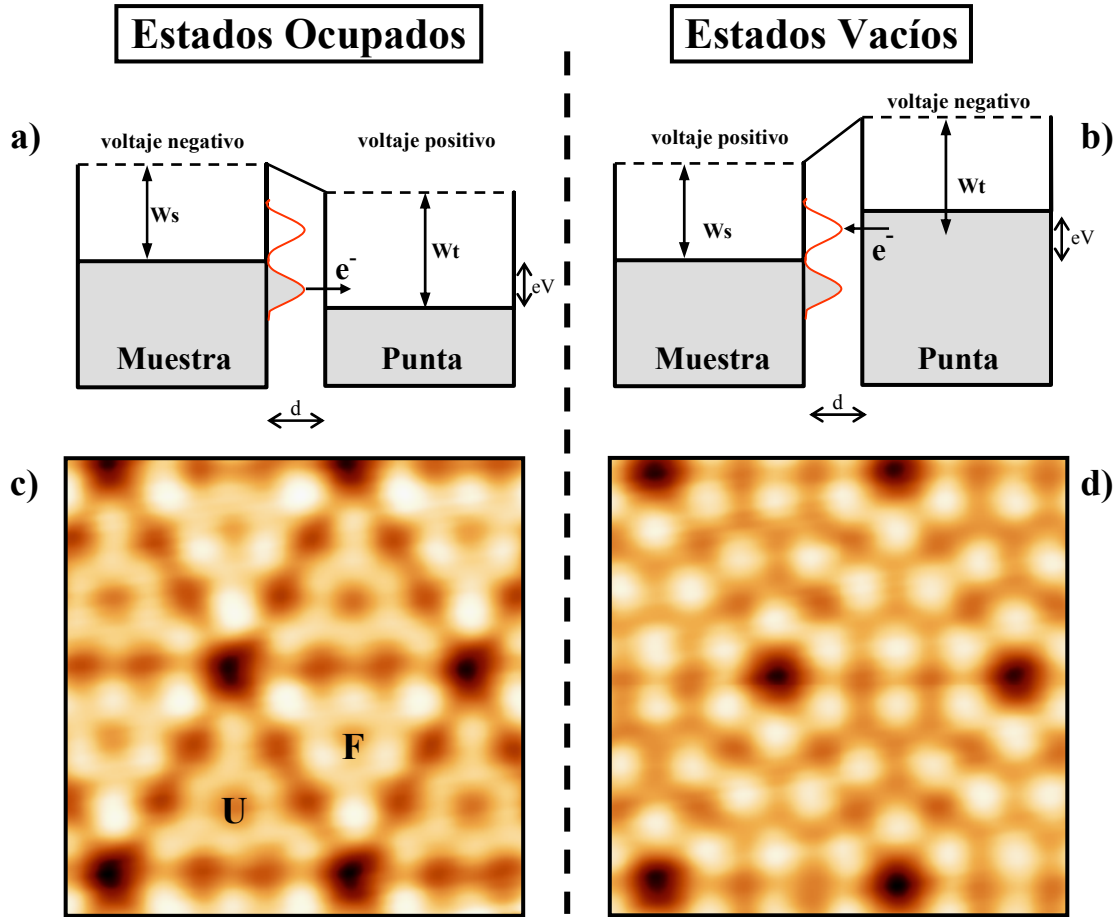
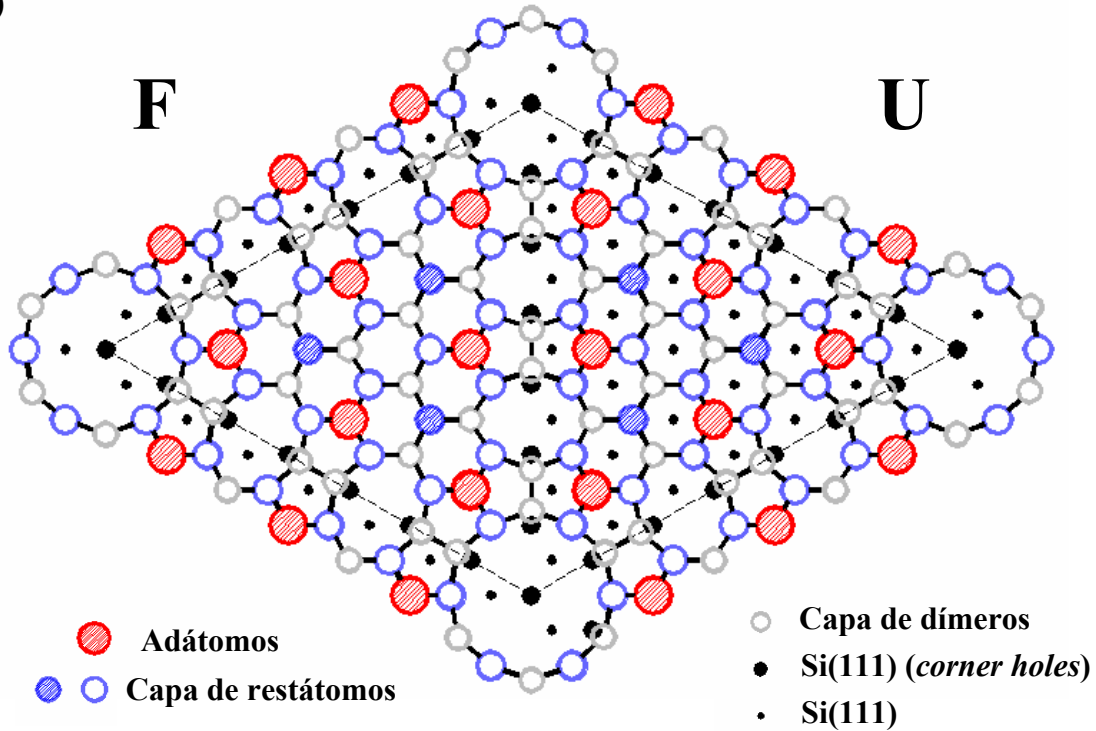


Figura 1.4. (a), (b) Esquemas unidimensionales de energías para una unión túnel de tipo STM en la que la densidad de estados de la punta se ha considerado constante. El voltaje de muestra aplicado en (a) es negativo, con lo que la contribución a la corriente de túnel vendrá dada por los electrones de los estados ocupados de la muestra con $E > E_F - e|V|$. En (b) el voltaje de muestra aplicado es positivo, con lo que ahora serán los electrones de los estados ocupados de la punta los que puedan hacer túnel a los estados vacíos de la muestra con $E < E_F + e|V|$. (c), (d) Imágenes de corriente constante adquiridas simultáneamente a doble polaridad sobre la superficie Si(111)-(7x7). Se han marcado las semiceldas Faulted (F) y Unfaulted (U). En la imagen (d), de estados vacíos, la contribución principal a la corriente de túnel proviene de los 12 adátomos de la celda unidad, mientras que en la imagen (c), de estados ocupados, contribuyen tanto los 12 adátomos como los 6 restátomos de la misma. Tamaño $5.2 \times 5.2 \text{ nm}^2$, $I_t = 0.2 \text{ nA}$, temperatura de la muestra 300 K. Voltaje de muestra: -1.5 V (c), $+1.5 \text{ V}$ (d)

ejemplo de una de estas medidas de doble polaridad realizada sobre la superficie Si(111)-(7x7). La celda unidad de esta reconstrucción está dividida en dos mitades que denominadas semiceldas. En cada semicelda hay 6 adátomos y 3 restátomos que presentan enlaces colgantes (ver figura 1.5). En las imágenes de estados vacíos (1.4d), la contribución principal a la corriente de túnel proviene de los 12 adátomos de la celda unidad, mientras que en las imágenes de estados ocupados (1.4c), contribuyen tanto los 12 adátomos como los 6 restátomos de la misma. Además, estas dos semiceldas no son equivalentes, existiendo un defecto de apilamiento en una de ellas (llamada *Faulted*). Mientras que esta inequivalencia es apenas detectable en las imágenes de estados vacíos, las imágenes de estados ocupados muestran la semicelda *Faulted* mucho más brillante.

a)



b)

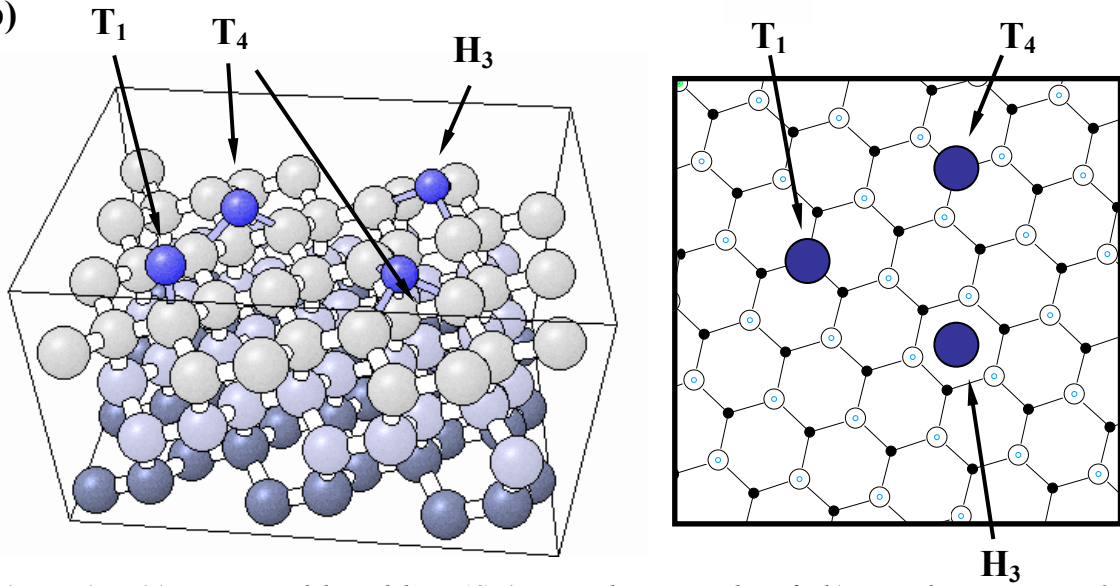


Figura 1.5. (a) Esquema del modelo DAS (Dimer-atom-satacking-fault) para la reconstrucción Si(111)-(7x7) en el que se han representado cinco capas atómicas (el tamaño decreciente de los círculos indica una mayor profundidad de las capas). La capa más externa, denominada capa de adátomos, posee 12 átomos que presentan un enlace colgante. En la siguiente capa, la de restátomos, los átomos están situados en posiciones T_4 (ver (b)), pero de los 12 restátomos existentes sólo 6 presentan enlaces colgantes (sombreados en azul). (b) Posiciones típicas de adsorción de un adátomo en una superficie formada a partir de una estructura de diamante con orientación (111) como el Si(111). Esquemas adaptados de la referencia [Custance 2002]

Finalmente, es interesante resaltar que cuando $eV > 0$ la altura de la barrera túnel será menor para aquellos electrones con energías cercanas a eV (esto es, cercanas a E_F de la punta), mientras que para $eV < 0$ la altura de la barrera será menor para los electrones con energías cercanas a E_F de la muestra. Por tanto, las imágenes de estados vacíos tendrán una contribución mayor de los electrones con energías cercanas a eV ,

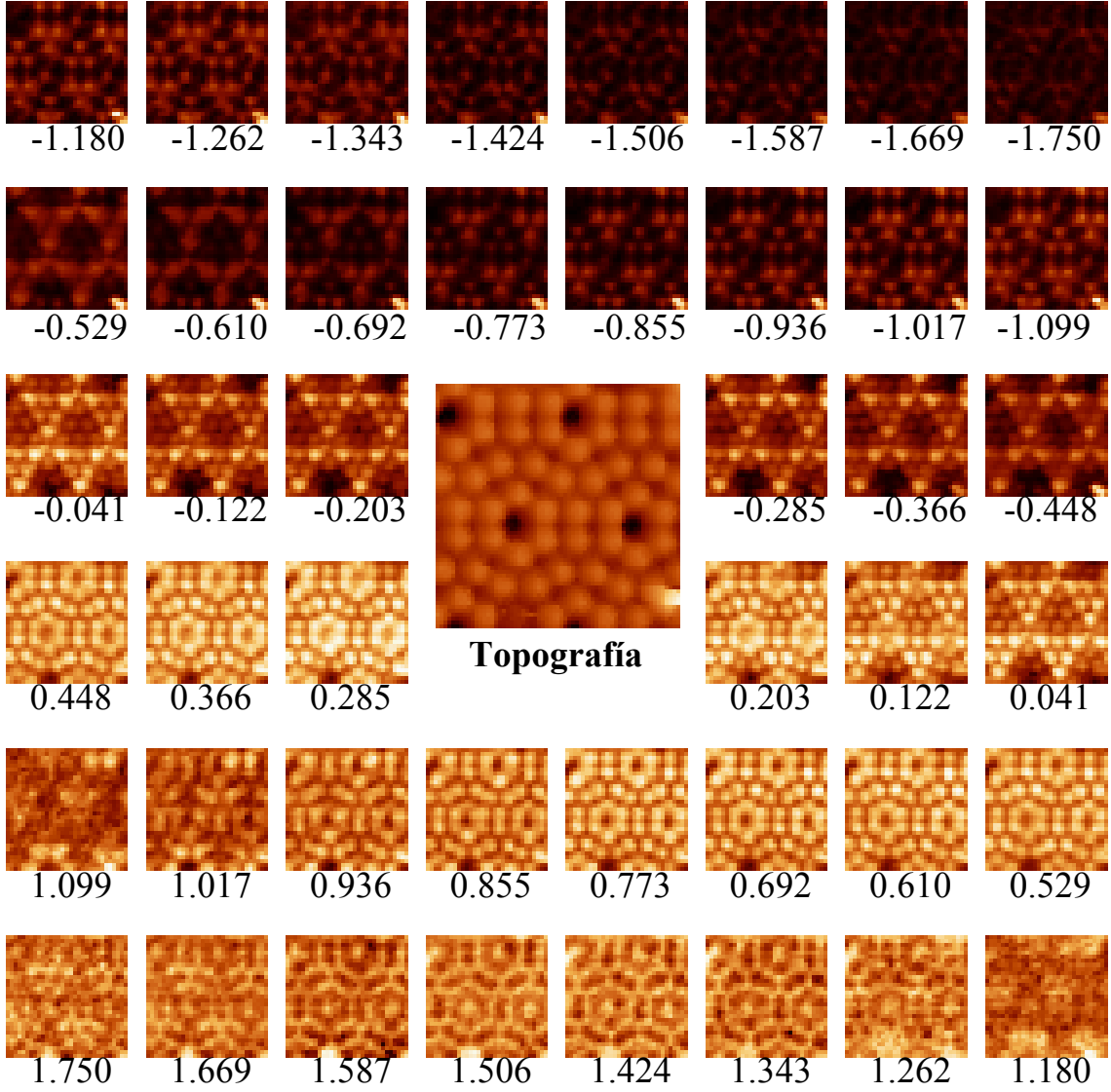


Figura 1.5. Ejemplo de un experimento CITS realizado a temperatura ambiente en una superficie Si(111)-(7x7). Cada curva I-V consta de 44 puntos equiespaciados entre unos valores de voltaje de +1.75 V y -1.75 V, con lo que se adquieren 44 mapas de $I(x, y, V)$. En esta figura se muestran las 44 imágenes de conductancia dI/dV obtenidas mediante diferenciación numérica de los mapas de $I(x, y, V)$. En la parte inferior de estas imágenes se indica su correspondiente voltaje V . Los parámetros de control a los que se adquirió la imagen de topografía son $V_m = +1.75$ V, $I_t = 2.0$ nA. Tamaño 5.2×5.2 nm².

mientras que en las imágenes de estados ocupados la mayor contribución vendrá de los electrones en las cercanías del nivel de Fermi.

Para obtener información de la densidad local estados de la muestra en función de la energía de forma más selectiva, se recurre a la conductancia dI/dV . Bajo la aproximación de que la probabilidad de transmisión a través de la barrera túnel es casi constante en el intervalo de energías de interés y considerando una densidad de estados de la punta constante, al diferenciar la ecuación (1.8) se obtiene [Selloni 1985]:

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(\vec{r}, E) T(\vec{r}, E, eV) \quad (1.9)$$

Con lo que la conductancia a un voltaje de muestra V refleja la densidad local de estados de la muestra a una energía $E = eV$.

Para voltajes mayores se suele utilizar un procedimiento de normalización de la conductancia introducido por Feenstra y colaboradores [Lang 1986, Stroscio 1986, Feenstra 1987] que trata de minimizar la dependencia de la probabilidad de transmisión a través de la barrera túnel con la distancia y el voltaje:

$$\frac{dI/dV}{I/V} \approx \frac{\rho_s(eV)}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \rho_s(E) dE} \quad (1.10)$$

Una forma de obtener información de la densidad local de estados en función de la energía para una determinada región de la muestra es el uso del modo de operación espectroscópico CITS (*current imaging tunneling spectroscopy*) [Hamers 1986]. La obtención de un CITS significa adquirir una imagen de corriente constante (con una corriente de estabilización I_0 y un voltaje de muestra V_0) y, simultáneamente, en cada punto de esa imagen abrir el circuito de retroalimentación para obtener el valor de la corriente en función del voltaje (es decir, realizar una curva I - V en cada punto de la imagen para una distancia z determinada por los valores I_0 , V_0 de la imagen de topografía). De este modo se adquiere un conjunto de mapas de $I(x, y, V)$, tantos mapas como puntos tenga la curva I - V . A partir de estos mapas $I(x, y, V)$ se obtienen, por diferenciación numérica, los mapas de conductancia $dI(x, y, V)/dV$ que, según la ecuación (1.9), serán un reflejo de la densidad local de estados de la muestra a energías $E = eV$. En la figura 1.6 se muestra el resultado de un experimento CITS, adquirido en la superficie de Si(111)-(7x7) durante el transcurso de la presente tesis doctoral.

También se puede hallar la corriente de túnel partiendo del formalismo de Bardeen [Bardeen 1961] y usando cálculos de primeros principios. En estos cálculos se simulan la punta y la muestra de forma independiente y se obtiene la corriente de túnel en función de la distancia punta-muestra y voltaje aplicado. Por tanto, estos cálculos son de gran utilidad para interpretar imágenes de STM pudiéndose, por ejemplo, a partir de la comparación de imágenes experimentales y calculadas, determinar la punta empleada experimentalmente. El problema de realizar estos cálculos es que consumen mucho tiempo de procesador, por lo que la obtención de una imagen en una superficie compleja suele llevar mucho tiempo. En la figura 1.7 muestro un ejemplo de este tipo de cálculos, realizado por Óscar Paz y José M. Soler sobre la superficie Si(111)-7x7 [Paz 2005]. El cálculo se realizó empleando un método que calcula de forma muy eficiente los

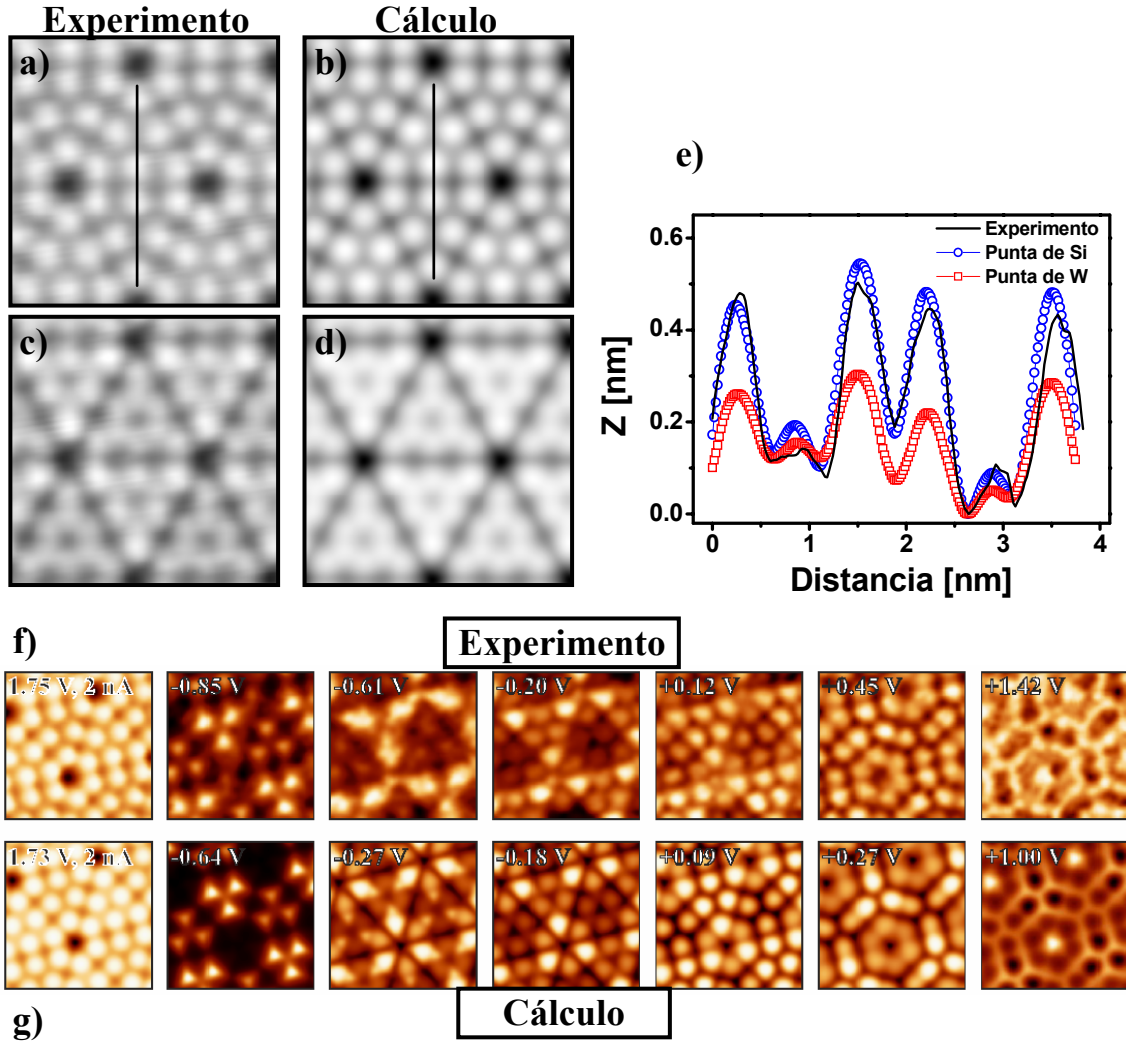


Figura 1.7. (a)-(d) Imágenes de estados vacíos [(a),(b)] y de estados ocupados [(c), (d)] de la superficie Si(111)-(7x7) a 0.2 nA. Las imágenes de la izquierda [(a),(c)] muestran resultados experimentales, mientras que las de la derecha [(b),(d)] muestran simulaciones con una punta de Si representadas usando la misma escala de grises. (e) Comparación entre los perfiles experimentales y teóricos a lo largo de las líneas continuas señaladas en (a) y (b). Se aprecia claramente como la simulación que usa la punta de Si se ajusta mucho mejor al perfil experimental que la simulación que usa la punta de W. (f), (g) Comparación entre un CITS experimental (f) y uno simulado usando una punta de Si (g). La primera columna muestra las imágenes de topografía a una corriente 2 nA y un voltaje de muestra $\sim +1.75$ V. El resto de las columnas representan mapas de dI/dV en función del voltaje a una distancia punta-muestra constante, determinada en cada punto de la imagen de control de topografía. Los datos experimentales se adquirieron durante el transcurso de la presente tesis doctoral, las simulaciones se realizaron mediante el código SIESTA [Ordejon 1996] empleando el método descrito en la ref. [Paz 2005].

elementos de matriz M_{ts} entre los estados φ_t de la punta y los estados φ_s de la muestra (ecuación 1.6) y en él se obtuvieron simultáneamente imágenes de corriente constante junto con mapas de corriente $I(x, y, V)$ de un modo análogo a los experimentos CITS (la eficiencia del método permite realizar el cálculo en menos de 1h de tiempo de CPU usando un PC de un sólo procesador). De la comparación de los cálculos con datos experimentales obtenidos durante la realización de la presente tesis doctoral, se pudo determinar que la punta de tungsteno empleada en esos experimentos estaba terminada en Si (ver figura 1.7).

1.2 Descripción del sistema experimental

La presente tesis doctoral tiene un marcado carácter experimental, por tanto, la mejor o peor realización de la misma depende en gran parte de la disponibilidad de una buena herramienta experimental. En mi caso, esta herramienta ha sido un sistema de UHV equipado con un microscopio de efecto túnel de temperatura variable. Este sistema fue diseñado y construido íntegramente en el laboratorio de Nuevas Microscopías por Óscar Custance durante la realización de su tesis doctoral [Custance 2002]. En su tesis doctoral Custance hace una completísima descripción de este sistema experimental realizada con un gran rigor y minuciosidad, por tanto, en este apartado me limitaré a hacer una breve descripción del mismo en la que destacaré las cualidades, a mi parecer, más relevantes. El sistema posee dos cámaras de UHV independientes con una presión base inferior a 5×10^{-11} Torr (figura 1.8a). Una de las cámaras está dedicada a la preparación de las muestras (figura 1.8c) y está equipada con: espectroscopía de electrones Auger (AES, *Auger electron spectroscopy*), balanza de cuarzo, cañón de iones, espectrómetro cuadrupolar de masas (QMS, *quadrupole mass spectrometer*), sistema de preparación de puntas por emisión de campo, evaporador intercambiable (lo que significa que es posible usar el mismo evaporador para depositar distintos materiales), calentador por bombardeo electrónico y sistema de difracción de electrones de baja energía (LEED, *low energy electron diffraction*) que permite hacer un análisis rápido del estado promedio de las muestras, lo que evita en muchos casos la realización de medidas de túnel infructuosas. Además, el sistema permite alojar varias muestras, puntas y crisoles de evaporación a la vez, pudiendo introducirse más sin necesidad de romper el vacío, lo que permite trabajar durante largos periodos de tiempo sin tener que exponer el sistema al aire. La otra cámara alberga al VT-STM (figura 1.8b). Este microscopio, de tipo Beetle (figura 1.9), puede trabajar en un intervalo de temperaturas de muestra entre 400 y 38 K. Un filamento, que calienta la muestra por radiación, permite trabajar por encima de temperatura ambiente (RT, *room temperature*). Para trabajar en el régimen de bajas temperaturas (LT, *low temperature*) se emplea un criostato de flujo continuo que puede ser utilizado bien con nitrógeno líquido bien con helio, en función de la temperatura de muestra deseada. La temperatura de la muestra está cuidadosamente calibrada, existiendo en todo momento tres puntos de control que dan información acerca de la misma.

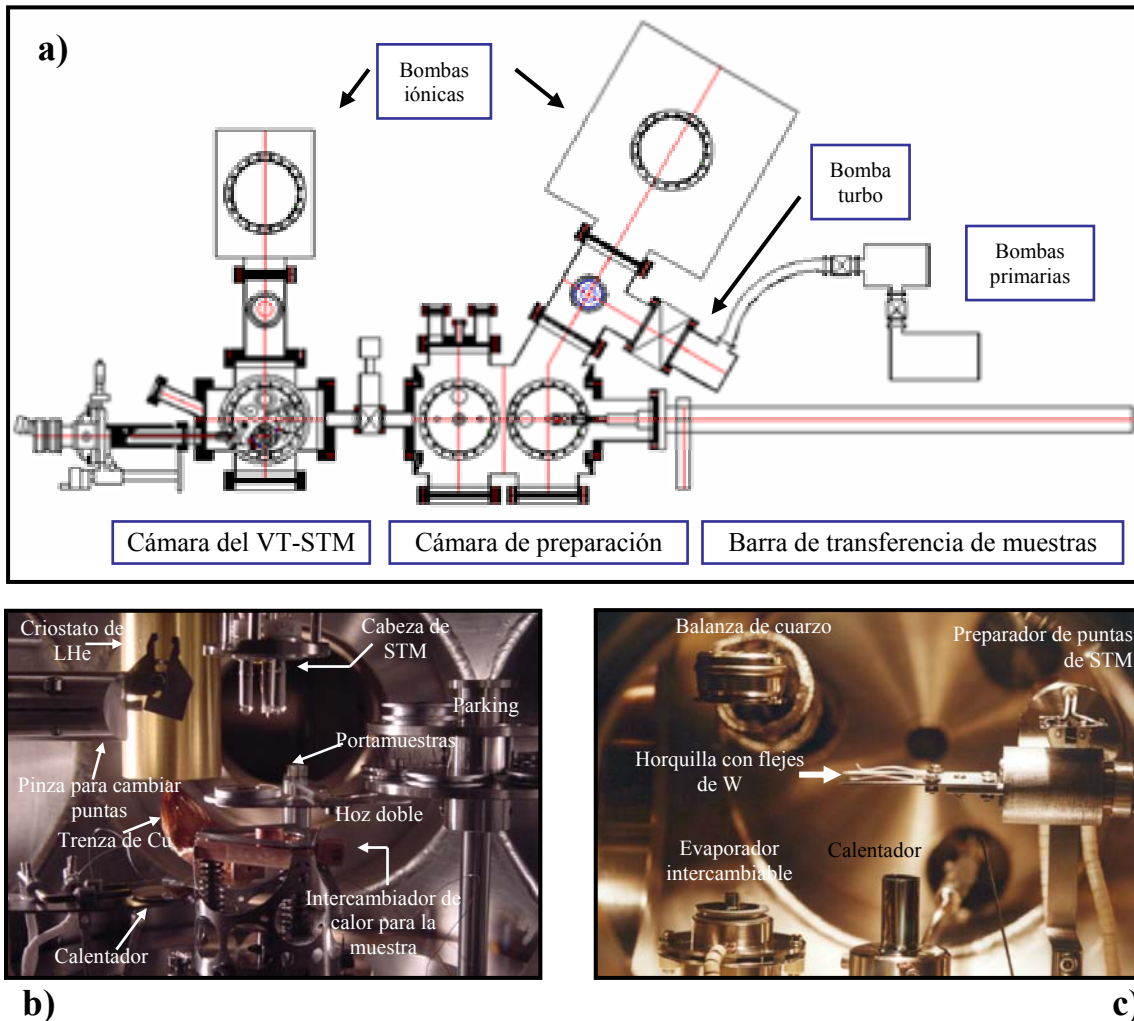


Figura 1.8. (a) Vista aérea del esquema general del sistema de UHV. (b), (c) Fotografías que muestran en detalle el interior de la cámara de VT-STM (b) y de la cámara de preparación de muestras (c). Imágenes adaptadas de la referencia [Custance 2002].

Dos son las cualidades que me gustaría resaltar de este sistema experimental. La primera es la comodidad con la que se realizan todas las operaciones, cualidad fundamental en un sistema de UHV ya que facilita enormemente la preparación de las muestras. En particular, quisiera destacar la rapidez con la que se realiza el cambio de la punta del STM (~ 5 minutos), lo que resulta enormemente ventajoso a la hora de trabajar con sistemas semiconductores. La segunda gran cualidad de este sistema es su capacidad para realizar lo que hemos denominado medidas de temperatura “realmente” variable. Estas medidas consisten en seguir la evolución con la temperatura de una región específica de la muestra. En estos experimentos de temperatura “realmente” variable, ha sido posible observar de forma continua la misma región de la superficie con resolución atómica mientras la temperatura de la muestra cambiaba ~ 200 K. La realización de este extraordinario tipo de medidas se cimienta en un microscopio muy bien compensado térmicamente y en el control del mismo por medio de una

electrónica/software enormemente versátiles que van a permitir corregir la deriva residual en tiempo real [Gómez Rodríguez 1996].

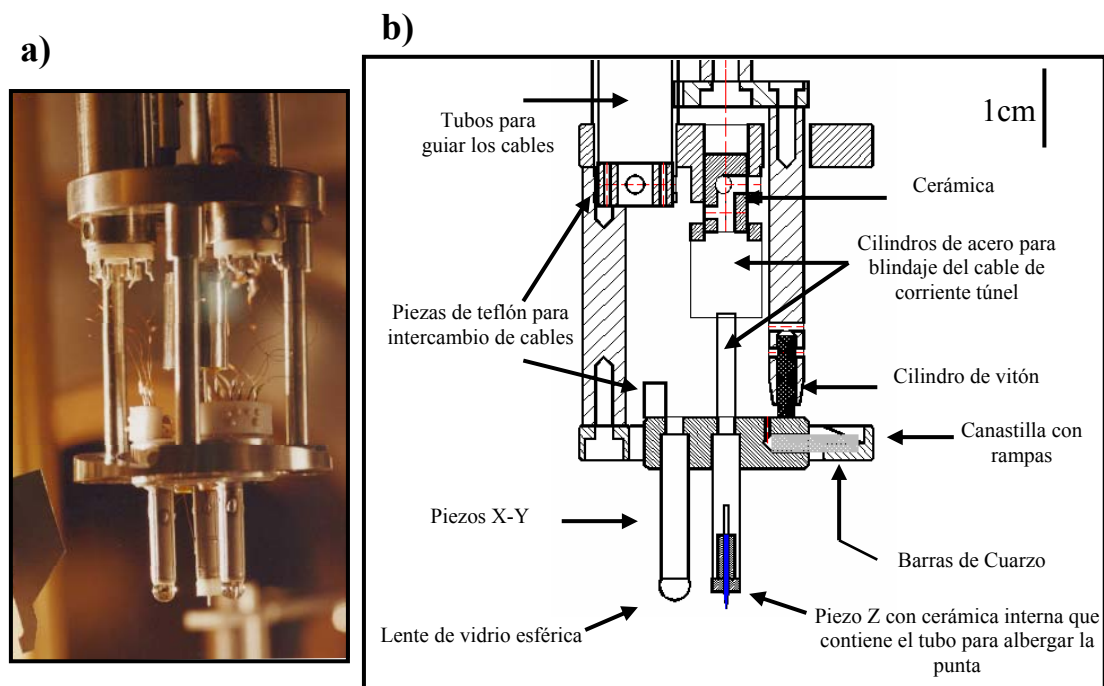


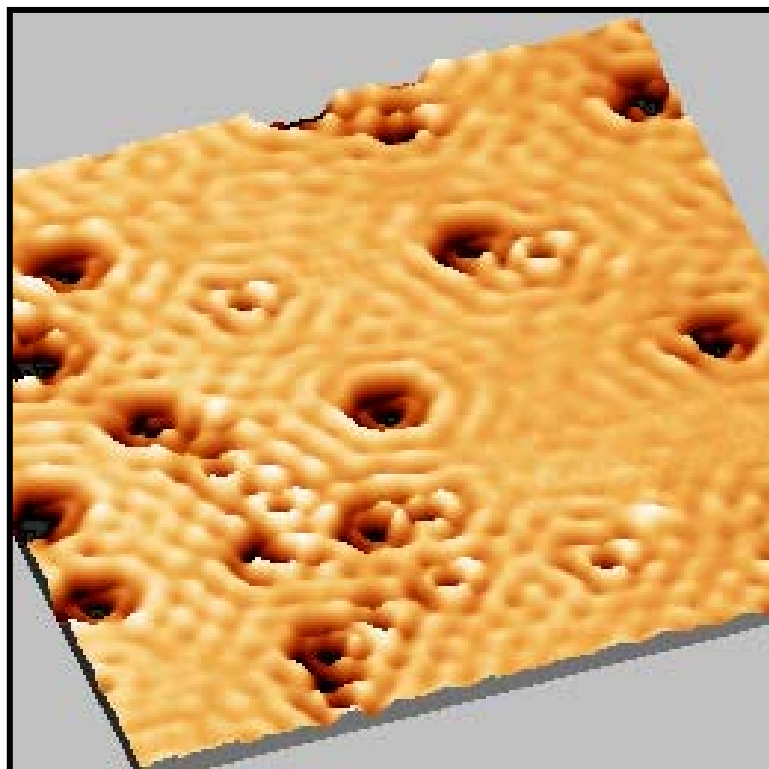
Figura 1.9 (a) Detalle de la cabeza del VT-STM. (b) Vista esquemática frontal de la cabeza del VT-STM en la que se han indicado las partes más relevantes. Imágenes adaptadas de la referencia [Custance 2002]

Un componente esencial que por su impresionante versatilidad permite la realización de complejos experimentos de otro modo difícilmente realizables, es el control del VT-STM por medio de una estación de trabajo completamente automatizada que incorpora un sistema digital de retroalimentación basado en tecnología DSP (procesador digital de señales) [Nanotec Electrónica]. La comunicación con esta estación de trabajo se realiza mediante el software WSxM [WSxM] que es el responsable fundamental de esta gran versatilidad. Gracias a que tanto el desarrollo del programa WSxM como el de la electrónica de control se realiza en estrecha relación del laboratorio de Nuevas Microscopías con Nanotec Electrónica S.L. (empresa *spin-off* surgida de este laboratorio), durante el transcurso de la presente tesis doctoral pude estar en contacto continuo con los programadores del mismo que añadieron nuevas funciones al software de aplicabilidad inmediata a los experimentos que se estaban realizando. Además, el procesamiento y análisis de todas las imágenes también se ha realizado mediante el software WSxM [WSxM].

Bibliografía

- [Arnaud d'Avitaya 1989] F. Arnaud d'Avitaya, A. Peris, J. C. Obelin, Y. Campidelli and J. A. Chroboczek, *Journal of Applied Physics* **54**, 2198 (1989).
- [Bardeen 1961] J. Bardeen, *Physical Review Letters* **6**, 57 (1961).
- [Becker 1985] R. S. Becker, J. A. Golovchenko and B. S. Swartzentruber, *Physical Review Letters* **54**, 2678 (1985).
- [Binnig 1982a] G. Binnig and H. Rohrer, *Helvetica Physica Acta* **55** (1982a).
- [Binnig 1982b] G. Binnig, H. Rohrer, C. H. Gerber and E. Weibel, *Applied Physics Letters* **40**, 178 (1982b).
- [Binnig 1982c] G. Binnig, H. Rohrer, C. H. Gerber and E. Weibel, *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982c).
- [Binnig 1983] G. Binnig, H. Rohrer, C. H. Gerber and E. Weibel, *Physical Review Letters* **50**, 120 (1983).
- [Bonnell 2001] D. A. Bonnell, Ed., *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Theory, Techniques, and Applications*, 2nd ed. (Wiley-VCH, 2001).
- [Carpinelli 1996] J. M. Carpinelli, H. H. Weitering, E. W. Plummer and R. Stumpf, *Nature* **381**, 398 (1996).
- [Custance 2002] O. Custance, *Estudio de procesos dinámicos a nivel atómico en los sistemas Pb/Si(111) y Sn/Si(111) mediante microscopía de efecto túnel de temperatura variable*, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2002.
- [Feenstra 1987] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio and A. P. Fein, *Surface Science* **181**, 295 (1987).
- [Ganz 1991] E. Ganz, F. Xiong, I. S. Hwang and J. Golovchenko, *Physical Review B* **43**, 7316 (1991).
- [Gómez Rodríguez 1996] J. M. Gómez Rodríguez, J. J. Sáenz, A. M. Baró, J. Y. Veuillen and R. C. Cinti, *Physical Review Letters* **76**, 799 (1996).
- [Grey 1988] F. Grey, *The phases of Pb/Ge(111): a surface X-Ray diffraction study*, Tesis doctoral, Riso National Laboratory, 1988.
- [Guo 2005] J. D. Guo, J. R. Shi and E. W. Plummer, *Physical Review Letters* **94**, 036105 (2005).
- [Hamers 1986] R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth, *Physical Review Letters* **56**, 1972 (1986).
- [Lang 1986] N. D. Lang, *Physical Review B* **34**, 5947 (1986).
- [Lollman 1993] D. B. B. Lollman, T. A. N. Tan, J. Y. Veuillen, P. Muret, K. Lefki, M. Brunel and J. C. Dupuy, *Applied Surface Science* **65-6**, 704 (1993).
- [Nanotec Electrónica] S. L. Nanotec Electrónica.
- [Ordejon 1996] P. Ordejon, E. Artacho, J. D. Gale and J. M. Soler, *Physical Review B* **53**, R10411 (1996).
- [Paz 2005] O. Paz, I. Brihuega, J. M. Gomez-Rodriguez and J. M. Soler, *Physical Review Letters* **94**, 056103 (2005).
- [Reedijk 2003] M. F. Reedijk, J. Arsic, D. Kaminski, P. Poodt, H. Knops, P. Serrano, G. R. Castro and E. Vlieg, *Physical Review B* **67**, 056104 (2003).
- [Selloni 1985] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti and C. D. Chen, *Physical Review B* **31**, 2602 (1985).
- [Stroscio 1986] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra and A. P. Fein, *Physical Review Letters* **57**, 2579 (1986).
- [Stroscio 1993] J. A. Stroscio and W. J. Kaiser, *Scanning Tunneling Microscopy* (Academic Press, San Diego, 1993).
- [Tersoff 1983] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Physical Review Letters* **50**, 1998 (1983).
- [Tersoff 1985] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Physical Review B* **31**, 805 (1985).
- [Vandre 1999] S. Vandre, T. Kalka, C. Preinesberger and M. Dahne-Prietsch, *Physical Review Letters* **82**, 1927 (1999).
- [Wiesendanger 1994] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [WSxM] WSxM, *Software de Nanotec Electrónica S.L.* (<http://www.nanotec.es>).

Capítulo 2. Propiedades electrónicas de una monocapa metálica crecida sobre un sustrato semiconductor



2. Propiedades electrónicas de una monocapa metálica crecida sobre un sustrato semiconductor

Las propiedades, tanto físicas como químicas, de los sólidos están íntimamente ligadas a su estructura electrónica. En la superficie la estructura electrónica es netamente distinta a la del sustrato y, por tanto, uno esperaría detectar cambios en estas propiedades asociadas a esta modificación de la estructura electrónica. Esto ha motivado que una parte importante del esfuerzo de los físicos de superficies se dedique a entender y caracterizar la estructura electrónica de las superficies. La técnica más comúnmente empleada es la espectroscopía de fotoemisión, tanto directa si lo que se quiere es información de los estados ocupados, como inversa si lo que se pretende es adquirir información acerca de los estados vacíos. La aparición del STM ha permitido por un lado acceder a ambos regímenes de energías de forma simultánea en el mismo experimento y, por otro, proporciona información espectroscópica de forma local en vez de promediar espacialmente. La realización de experimentos de STM a temperaturas criogénicas mejora enormemente la resolución espectroscópica y ha permitido la realización de una serie de trabajos que han asombrado a la comunidad científica. Estos trabajos han sido realizados principalmente en la superficie de los metales nobles y en ellos ha sido posible estudiar una gran cantidad de fenómenos físicos básicos relacionados con los electrones de superficie y sus interacciones a escala local [Crommie 1993a, 1993b, Hasegawa 1993, Li 1998a, Li 1998b, Li 1998c, Madhavan 1998, Burgi 1999, Kliewer 2000, Manoharan 2000, Repp 2000, Knorr 2002a, Knorr 2002b].

En este capítulo expondré los resultados obtenidos en un sistema similar al de las superficies de los metales nobles, pero que debería comportarse como una mejor aproximación experimental a un gas bidimensional de electrones libres. El sistema elegido ha sido el formado por una monocapa metálica crecida encima de un sustrato semiconductor, más concretamente el siliciuro de erbio bidimensional (ErSi_2). Empezaré el capítulo con una motivación al mismo donde trataré de fundamentar las razones que nos han llevado a estudiar este sistema. Posteriormente describiré los resultados que hemos obtenido al depositar entre 0.6 ML y 1.0 ML de Er, cantidades para las cuales tenemos la formación de una monocapa metálica continua. Como mostraré, para estos recubrimientos el sistema se comportará como un metal bidimensional ideal. Finalmente se verá como al reducir el recubrimiento de Er por debajo de ~ 0.5 ML, se forman nanoislas metálicas de ErSi_2 sobre un sustrato

semiconductor. Al estudiar la estructura electrónica de estas islas, se observará que ésta depende de la cantidad de corriente inyectada por el STM, lo que nos llevará a concluir que en este sistema existe una limitación al transporte electrónico superficial a baja temperatura.

Los resultados que muestro en este capítulo son fruto de una estrecha colaboración con el grupo del Prof. Jean-Yves Veuillen, del *LEPES*, Grenoble (Francia).

2.1 Motivación

En 1993 fue posible, por primera vez, observar de forma directa ondas estacionarias en las superficies de Cu (111) [Crommie 1993b] y Au (111) [Hasegawa 1993], desde entonces ha surgido un renovado interés en los estados de tipo Shockley presentes en las superficies de los metales nobles. Estos estados que, como se verá posteriormente, pueden ser considerados como una realización experimental de un gas bidimensional (2D) de electrones libres, han sido objeto de numerosos y espectaculares estudios realizados mediante STM. En estos trabajos ha sido posible investigar diversos fenómenos físicos fundamentales, tales como efectos de confinamiento e interferencia cuántica [Crommie 1993a, 1993b, Hasegawa 1993, Li 1998b], tiempos de vida de los estados superficiales [Li 1998a, Burgi 1999, Kliewer 2000], interacción de la superficie con adátomos magnéticos (efecto Kondo) [Li 1998c, Madhavan 1998, Manoharan 2000, Knorr 2002b] o interacción entre adátomos mediada por los electrones de los estados superficiales [Repp 2000, Knorr 2002a]. Para entender correctamente estos fenómenos generalmente es necesario tener en cuenta los estados electrónicos de volumen, ya que pueden coexistir en el mismo rango de energías que los estados de superficie.

En el caso de una monocapa metálica crecida sobre un sustrato semiconductor la situación debería ser substancialmente diferente, ya que se pueden tener estados de superficie “electrónicamente desacoplados” del sustrato. La existencia del gap absoluto (es decir, para cualquier valor de k) del semiconductor, hace que en las proximidades del nivel de Fermi no existan estados de volumen, lo que impide el decaimiento de los electrones desde los estados de superficie a los de volumen para una ventana de energías que vendrá determinada por el gap y por la altura de la barrera Schottky.

Por lo tanto, uno esperaría encontrar propiedades físicas diferentes para los estados de superficie [Giuliani 1982, Zaremba 2003] en el sistema monocapa metálica sobre semiconductor frente a los estados de tipo Shockley existentes en las superficies de los

metales nobles, siendo el primer sistema una mejor aproximación experimental al caso ideal de un gas bidimensional de electrones libres.

Sin embargo, mientras que, como se ha comentado anteriormente, los fenómenos de interferencia cuántica y confinamiento electrónico en las superficies de los metales nobles han sido estudiados de forma exhaustiva usando microscopía de efecto túnel, hay muy pocos casos en los que se ha medido, mediante STM, la existencia de ondas estacionarias para sistemas de capas metálicas en semiconductores. Así, en Si(111)- $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ -Ag [Sato 1999], se han observado ondas estacionarias electrónicas, pero la relación de dispersión obtenida experimentalmente mediante STM muestra importantes discrepancias con resultados previos [Watanabe 1991, Tong 1998] y no fue posible realizar medidas cerca del nivel de Fermi.

Nosotros estudiaremos el sistema formado por una monocapa metálica de siliciuro de erbio crecida epitaxialmente sobre un sustrato semiconductor de Si(111). Como mostraré, hemos sido capaces de observar patrones de interferencia cuánticos así como efectos de confinamiento electrónico en las cercanías del nivel de Fermi, es decir, a energías para las cuales no existen estados electrónicos de volumen. Por tanto, hemos estudiado las propiedades electrónicas de un sistema que debería comportarse como un genuino metal bidimensional.

2.1.1 Estados de tipo Shockley en metales nobles. Introducción y medida con STM

Con el fin de entender mejor los resultados obtenidos mediante STM en el sistema monocapa metálica crecida sobre sustrato semiconductor, en este apartado introduciré brevemente las características fundamentales que presentan los estados de superficie de tipo Shockley presentes en las superficies de los metales nobles. Usando como modelo el caso ampliamente estudiado de la superficie de Cu(111), mostraré cómo se pueden caracterizar estos estados de tipo Shockley por medio del STM. Con este propósito, emplearé datos de STM de la superficie de Cu(111) adquiridos durante el transcurso de la presente tesis doctoral.

Tradicionalmente al describir los estados de superficie se ha distinguido entre estados de tipo Tamm [Tamm 1932] y estados de tipo Shockley [Shockley 1939]. Los primeros aparecen cuando se aborda el estudio de los estados de superficie desde el punto de vista de electrones fuertemente ligados (“*tight-binding*”). Esta aproximación se

suele aplicar cuando se tienen electrones bastante localizados, por lo que resulta apropiada para los electrones d de los metales de transición y para los semiconductores y aislantes. Por otro lado, los estados de tipo Shockley surgen al tratar el problema de la existencia de la superficie dentro de la aproximación de electrones casi-libres. En esta aproximación el potencial efectivo sólo incluye el potencial periódico asociado a los núcleos iónicos y una barrera abrupta que representa la superficie. Este tratamiento resulta apropiado fundamentalmente para los metales.

Los estados electrónicos de tipo Shockley [Shockley 1939, Memmel 1998], tienen una función de onda con un máximo en las cercanías de la superficie y cuya amplitud decae exponencialmente tanto hacia la región de vacío como hacia el volumen (ver figura 2.1a). En la dirección paralela a la superficie, la función de ondas asociada a este estado se comporta como una onda de electrones casi-libres caracterizada por el vector de onda paralelo $k_{||}$: $\Psi_{k_{||}}(\mathbf{r}) \propto e^{(ik_{||}\mathbf{r})}$.

Para que estos estados de tipo Shockley puedan ser considerados como verdaderos estados de superficie, es necesario que no haya estados de volumen a los que acoplarse. En metales es suficiente con que exista un gap parcial en la estructura de bandas de volumen proyectada en la superficie, es decir, basta con que para un determinado valor de $k_{||}$ exista un gap a lo largo de la dirección $k_{\perp}$. En ese caso tendremos un estado superficial con un tiempo de vida largo ya que, por conservación del momento, el decaimiento a estados de volumen estará prohibido.

Las superficies (111) de los metales nobles presentan estados de superficie de tipo Shockley. Aquí nos centraremos en el caso del Cu, cuyas bandas de volumen proyectadas en la superficie (111) presentan un gap centrado en el punto $\bar{\Gamma}$ de la primera zona de Brillouin superficial (SBZ). Dentro de ese gap existe un estado de superficie de tipo Shockley cuya banda se muestra en la Fig. 2.1b. La dispersión de esta banda de superficie ha sido obtenida tanto experimentalmente por medio de fotoemisión [Knapp 1979, Kevan 1983, Hulbert 1985, Kevan 1987, Reinert 2001] y STM [Crommie 1993b], como de forma teórica [Hörmandinger 1994]. Esta banda, que también está centrada en el punto $\bar{\Gamma}$, tiene dispersión positiva (hacia energías mayores) con forma parabólica y es isotrópica, con lo que puede ser descrita siguiendo el modelo de un gas bidimensional de electrones casi-libres. Su energía viene dada por: $E = E_0 + \frac{\hbar^2 k_{||}^2}{2m^*}$, siendo E_0 el fondo de la banda de superficie y m^* la masa efectiva que describe el movimiento de los

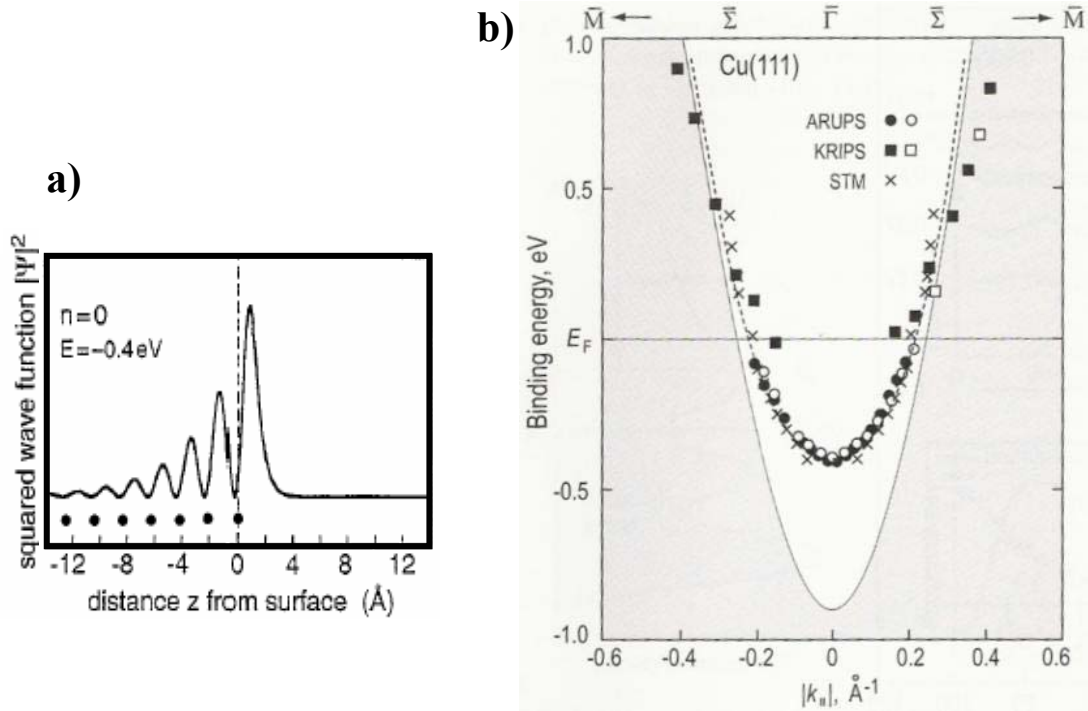


Figura 2.1. (a) Función de ondas al cuadrado del estado de tipo Shockley para el Cu(111) en el punto $\bar{\Gamma}$ de la SBZ. (b) Banda de volumen proyectada de la superficie de Cu(111) a lo largo de $\bar{\Gamma}\bar{M}$ (área en gris). Los símbolos corresponden a la determinación experimental de la dispersión del estado de superficie (círculos a ARUPS [Kevan 1983], cuadrados a fotoemisión inversa [Hulbert 1985] y cruces a STM [Crommie 1993b]). Imágenes adaptadas de la referencia [Memmel 1998] (a) y [Oura 2003] (b).

electrones en la superficie. Si aceptamos como válida la aproximación de electrones casi-libres estos dos parámetros van a ser suficientes para caracterizar el estado de tipo Shockley. Para el Cu (111) se tiene $E_0 \approx -450$ eV y $m^* = 0.4m_e$ [Knapp 1979, Kevan 1987, Crommie 1993b, Hörmandinger 1994, Reinert 2001].

Por tanto, en los estados de tipo Shockley tendremos electrones confinados en la dirección normal a la superficie y con libertad para moverse en las direcciones paralelas a la misma. Ahora bien, las superficies reales presentan una serie de defectos (escalones, adátomos...) que van a actuar como centros de dispersión de los estados de superficie. En estos defectos se va a producir la interferencia entre las ondas electrónicas entrantes y las reflejadas o salientes, dando lugar a oscilaciones periódicas en la densidad local de estados (LDOS). Estas oscilaciones están caracterizadas por una longitud de onda λ , determinada por el valor de $k_{||}$ mediante $k_{||} = 2\pi/\lambda$ (en el caso de STM la relación observada será $k_{||} = \pi/\lambda$ ya que el STM es sensible a $|\Psi|^2$), que va a depender de la energía del estado de superficie en cuestión. Con lo cual, si somos capaces de determinar esta longitud de onda en función de la energía, podremos obtener la relación de dispersión de ese estado.

Una vez que sabemos qué información es relevante a la hora de describir el estado de tipo Shockley, mostraremos cómo (o incluso cabe preguntarse si es posible) usar el microscopio de efecto túnel para obtenerla. En principio resulta sorprendente que el STM sea sensible a los estados de tipo Shockley, ya que al estar su función de onda localizada superficialmente parecería difícil la existencia del canal de conducción necesario (entre la punta y el volumen de la muestra) para que exista corriente de túnel. A pesar de esto, hay un buen número de trabajos experimentales en los cuales se ha demostrado la posibilidad de observar la interacción de la función de onda del estado de superficie con las diferentes imperfecciones de la misma, así como que son los estados de superficie los que dominan los espectros túnel en los metales [Davis 1991, Crommie 1993a, 1993b, Hasegawa 1993, Hörmandinger 1994, Crommie 2000]. La explicación se encuentra en el acoplamiento de los estados de superficie con el sustrato, producido por las interacciones a varios cuerpos (electrón-electrón y electrón fonón), que hacen que los tiempos de relajación sean mucho menores que el tiempo necesario para que fluya corriente entre la punta y la muestra en condiciones de túnel normales [Hörmandinger 1994, Li 1998a, Crampin 2000]. Así pues, usaremos la capacidad del STM para obtener información en el espacio real acerca de la densidad local de estados (LDOS) para hallar experimentalmente la relación de dispersión de los estados de tipo Shockley.

En primer lugar mostraré cómo es posible determinar el fondo de la banda E_0 del estado de superficie. Para ello se adquiere una curva $I(V)$ en una zona de la superficie suficientemente alejada de cualquier tipo de defecto. Si se deriva numéricamente esta curva se obtiene la señal de conductancia dI/dV , es decir, información de la LDOS en función de la energía para el punto en el que se ha obtenido el espectro [Lang 1986, Hörmandinger 1994]. Cuando se adquiere uno de estos espectros en una zona limpia de la superficie de la cara (111) de un metal noble, se aprecia un aumento brusco de la conductancia para un cierto valor del voltaje. Este aumento brusco indica que el STM está empezando a ser sensible a la banda del estado de superficie, es decir, marca la posición comienzo de esta banda. En la figura 2.2 muestro un espectro de conductancia típico medido durante la realización de la presente tesis a 40 K en una terraza limpia de Cu(111). En él se observa claramente la aparición de este brusco incremento en la conductancia. Se obtiene un valor de E_0 de aproximadamente 430 meV que concuerda con resultados previos experimentales tanto de fotoemisión como de STM [Knapp 1979, Kevan 1987, Crommie 1993b, Hörmandinger 1994, Reinert 2001].

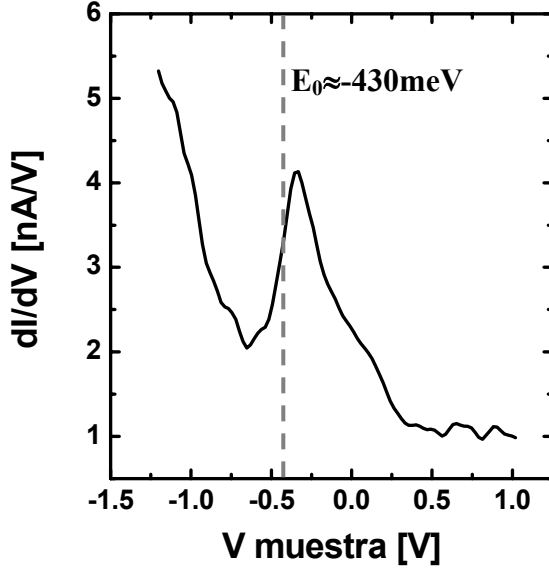


Figura 2.2. Espectro de túnel obtenido en la superficie de Cu(111) a 40 K en una región limpia de defectos. La distancia punta-muestra se controló a -1.5 V y 1.5 nA antes de realizar el espectro.

Una vez conocida la posición del fondo de la banda hay que determinar la masa efectiva, es decir, es necesario obtener $k_{\parallel}$ en función de la energía. Para conseguir esto se requiere de la presencia de defectos en la superficie que produzcan modulaciones en la LDOS de cuya longitud de onda obtendremos el valor de $k_{\parallel}$. Uno de los defectos más típicos presentes de forma natural en toda superficie son los escalones, que pueden ser considerados como centros dispersores lineales. Cuando los electrones de los estados de superficie se encuentran con un escalón, parte de la onda electrónica incidente es reflejada y el resto transmitida. Las ondas incidentes y reflejadas interfieren formándose ondas estacionarias perpendiculares al escalón. Para entender de forma cualitativa las oscilaciones de la densidad local de estados en las cercanías de un escalón vamos a considerar el escalón como una barrera impenetrable (toda la amplitud de la onda incidente se refleja) que se extiende de forma infinita a lo largo de una dirección (digamos el eje y). Por tanto, teniendo en cuenta que estamos en la aproximación de un gas bidimensional de electrones casi-libres, la función de onda será:

$$\Psi_{k_x, k_y}(x, y) \propto (e^{-ik_x} - e^{ik_x}) \cdot e^{ik_y}, \quad (2.1)$$

además por definición la LDOS se escribe:

$$\rho(E, x, y) = \sum_k |\Psi_k(x, y)|^2 \delta(E - E_k), \quad (2.2)$$

de este modo en las cercanías de un escalón tendremos [Crommie 1993b],

$$\rho(E, x, y) = \frac{2L_0}{\pi} \int_0^{k_0} \frac{1 - \cos(2k_x x)}{\sqrt{k_0^2 - k_x^2}} dk_x, \quad (2.3)$$

donde $L_0 = \frac{m^*}{\pi\hbar^2}$ es la LDOS de un gas 2D de electrones en ausencia de dispersión y

$$k_0 = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}(E - E_0)}. \quad (2.4)$$

Esa integral tiene solución analítica con lo que la densidad local de estados será

$$\rho(E, x, y) = L_0(1 - J_0(2k_0x)), \quad (2.5)$$

donde J_0 es la función de Bessel de orden cero.

Para $x > \pi/(2k_0)$ (un semiperiodo de la función de Bessel) podemos aproximar la densidad de estados a

$$\rho(E, x, y) \approx L_0 \left(1 - \sqrt{\frac{1}{\pi k_0 x}} \cos\left(2k_0x - \frac{\pi}{4}\right) \right), \text{ para } x > \frac{\pi}{2k_0} \quad (2.6)$$

De este modo, la longitud de onda de las modulaciones de la LDOS en las cercanías de un escalón está directamente relacionada con k_0 mediante: $\lambda = \pi/k_0$ (obsérvese la existencia del factor 2 anteriormente mencionado debido a que en la LDOS aparece la función de onda al cuadrado).

Cuando con STM se adquieren imágenes de corriente constante a muy bajo voltaje básicamente solo contribuyen estados con la energía de Fermi (E_F), por tanto la información que se obtiene es esencialmente la LDOS al nivel de Fermi [Tersoff 1985]. En la figura 2.3a muestro una imagen de corriente constante medida en el transcurso de la presente tesis doctoral a muy bajo voltaje en una superficie de Cu(111) en las cercanías de un escalón. Como se puede observar, existen modulaciones en la dirección perpendicular al mismo que, según lo afirmado anteriormente, proceden de la LDOS al nivel de Fermi. Por tanto, si se obtiene un perfil en la dirección perpendicular al escalón se puede comparar el resultado con la expresión (2.6) y de ahí obtener el vector de onda de Fermi (hay que sumar un offset constante que representa la contribución de los estados de volumen a la corriente de túnel).

Como se aprecia en la figura 2.3b, el ajuste entre experimento y teoría es francamente bueno (a una distancia prudencial del borde del escalón [Hörmandinger 1994, Li 1997]), obteniéndose un valor para k_F de $\sim 0.22 \text{ \AA}^{-1}$ (o lo que es lo mismo $\lambda_F \sim 14 \text{ \AA}$) que coincide con el medido mediante fotoemisión [Reinert 2001].

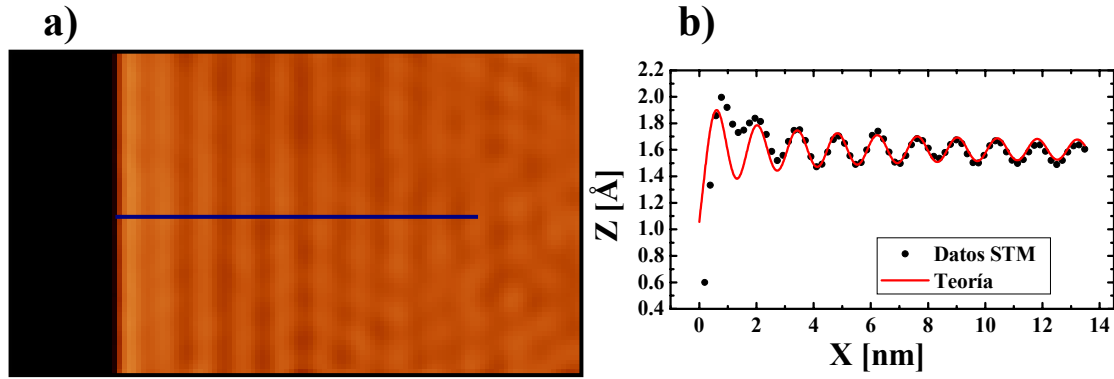


Figura 2.3. (a) Imagen de corriente constante de STM medida a 40K que muestra las modulaciones en la LDOS al nivel de Fermi producidas por un escalón. Tamaño de la imagen, $21 \times 12 \text{ nm}^2$; voltaje de muestra, +21 mV; corriente de túnel, 0.05 nA. (b) Los puntos corresponden a datos experimentales de un perfil realizado a lo largo de la línea perpendicular al escalón marcada en (a). La línea sólida es un ajuste usando el modelo de gas 2D de electrones libres frente a barrera impenetrable (fórmula (2.6)).

Este valor de k_F debería ser suficiente para caracterizar la superficie de Fermi del sistema, ya que dentro de la aproximación de gas 2D de electrones casi-libres la dispersión de la banda tendría que ser isotrópica. De cualquier modo, esto puede comprobarse obteniendo una imagen de corriente constante a muy bajo voltaje, pero ahora en una región de la superficie que presente defectos que dispersen a los electrones del estado de superficie en todas las direcciones. En la figura 2.4, muestro una de esas imágenes obtenida en el Cu(111) donde se observa la presencia de modulaciones orientadas en las diferentes direcciones del plano superficial. Es conocido que si se realiza una transformada de Fourier (FT) de una imagen como la aquí mostrada, se obtiene una representación del contorno de Fermi bidimensional [Hofmann 1997, Sprunger 1997, Petersen 1998] (ver cuadro insertado de la Fig. 2.4). Como puede verse, la FT muestra que las modulaciones de la figura 2.4 están caracterizadas por un sólo vector de onda cuya magnitud viene dada por la mitad del radio de la circunferencia de mayor intensidad que se observa en la FT (esta forma circular confirma la isotropía de la superficie de Fermi 2D). De este modo obtenemos un valor para k_F de $\sim 0.22 \text{ \AA}^{-1}$ en perfecto acuerdo con el hallado anteriormente.

Finalmente me gustaría mencionar brevemente el efecto del confinamiento electrónico. Éste se produce cuando los electrones del estado de superficie están “encerrados” de algún modo dentro de estructuras presentes en la superficie. Cuando la longitud de coherencia de los electrones es mayor que el tamaño de estas estructuras, se producen los efectos de confinamiento que hacen que la LDOS difiera de la existente en una superficie plana y que la amplitud de las modulaciones de esta LDOS aumente de forma notable [Crommie 1993a, Burgi 1998, Li 1998b, Pons 2001]. De este modo, al estudiar los

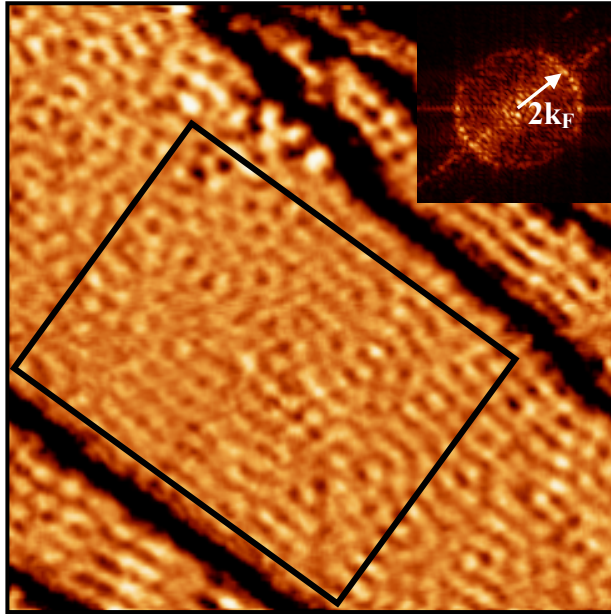


Figura 2.4. Imagen de corriente constante de STM medida a 40K que muestra las modulaciones en la LDOS al nivel de Fermi producidas en la superficie de Cu(111) por diversos defectos (la imagen se muestra en modo derivada para tener resolución en las distintas terrazas). Tamaño de la imagen, 40 x 40 nm²; voltaje de muestra, +99 mV; corriente de túnel, 0.1 nA. El cuadro insertado corresponde a la transformada de Fourier bidimensional del rectángulo marcado en la imagen.

estados de tipo Shockley, se ha aprovechado el aumento producido en la señal que se obtiene dentro de estas estructuras para caracterizarlos más fácilmente. En la figura 2.5 muestro una imagen de la LDOS al nivel de Fermi de una superficie de Cu(111) en la cual se han creado voluntariamente (mediante leves contactos controlados punta-muestra [Jeandupeux 1999, Pons 2001]) estructuras de aspecto más o menos triangular que van confinar lateralmente a los electrones superficiales. Es fácilmente apreciable el efecto producido en la LDOS por estas estructuras.

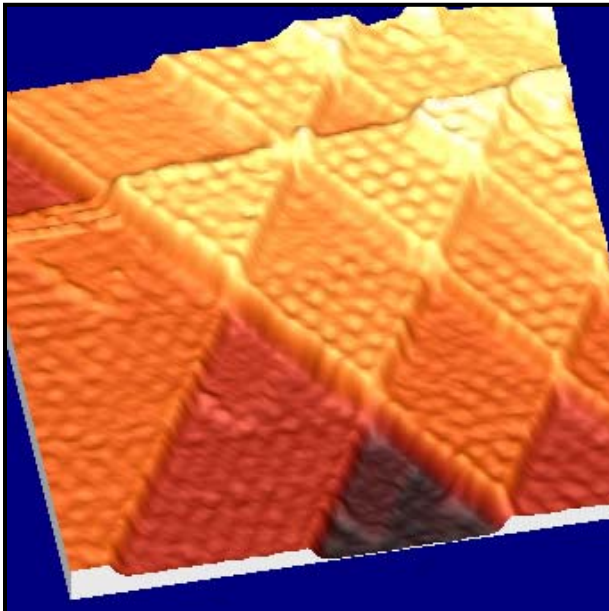


Figura 2.5. Imagen en 3D de corriente constante de STM, medida a 40 K, que muestra el efecto del confinamiento electrónico producido en la LDOS al nivel de Fermi en una superficie de Cu(111) artificialmente modificada. Tamaño de la imagen, 35 x 35 nm²; voltaje de muestra, +20 mV; corriente de túnel, 0.05 nA.

Resumiendo, en este apartado he introducido los estados de tipo Shockley existentes en la cara (111) de los metales nobles. Además, usando como ejemplo la

superficie modelo del Cu(111), he mostrado cómo es posible caracterizar experimentalmente dichos estados mediante el STM.

2.1.2 Siliciuro de erbio: metal bidimensional crecido sobre sustrato semiconductor

Tal y como mencioné anteriormente, el sistema que hemos escogido como realización experimental de un metal bidimensional genuino es el siliciuro de erbio. Los siliciuros de tierras raras crecidos sobre Si(111) presentan dos cualidades que han estimulado su investigación en los últimos años. Por un lado es posible crecer epitaxialmente capas gruesas con un alto grado de perfección estructural [Arnaud d'Avitaya 1989, Lollman 1993] y, por otro, tienen una barrera Schottky inusualmente baja cuando se crecen sobre Si(111) de tipo-n [Vandre 1999] lo que les hace muy atractivos desde el punto de vista de la tecnología basada en silicio por la posibilidad de crear contactos óhmicos. Además, las altas barreras correspondientes a los siliciuros crecidos sobre Si(111) de tipo-p [Norde 1981] los hace apropiados para los detectores de infrarrojos. Estas propiedades han hecho que estos siliciuros hayan sido exhaustivamente estudiados, con lo que su crecimiento [Wetzel 1997], morfología [Wetzel 1993, Lohmeier 1996] y propiedades electrónicas [Stauffer 1993, Veuillen 1993b] son perfectamente conocidos.

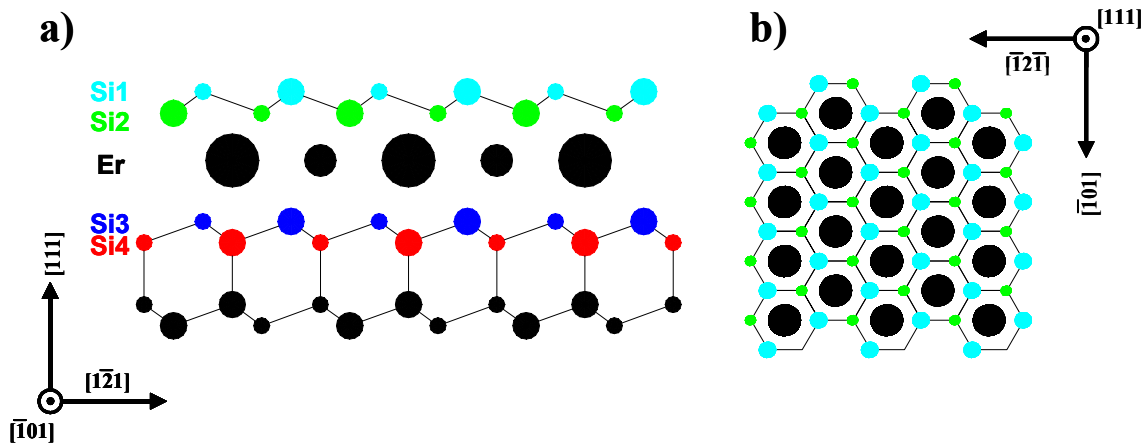


Figura 2.6. Esquema de la estructura atómica del ErSi_2 conforme al modelo T4B (adátomos de Er en posiciones T_4 y bicapa de Si rotada 180° con respecto al sustrato [Lohmeier 1996]). (a) Vista lateral que muestra las primeras capas. (b) Vista superior.

Dado que los resultados de este capítulo han sido obtenidos en el siliciuro de erbio bidimensional (ErSi_2), en este apartado me centraré en las propiedades del siliciuro de erbio para recubrimientos cercanos a una monocapa. En este caso tenemos la formación de una capa metálica bidimensional con periodicidad $p(1 \times 1)$. La estructura

atómica se muestra esquemáticamente en la figura 2.6 y consta de 1 ML de Er en posiciones T_4 sobre la superficie de Si(111) que está recubierta por una bicapa de Si(111) rotada 180° con respecto al sustrato [Wetzel 1993, Lohmeier 1996].

La estructura electrónica, determinada por ARPES (ver figura 2.7), está formada por dos bandas que cruzan el nivel de Fermi [Stauffer 1993, Veuillen 1993b]. La primera, centrada en el punto $\bar{\Gamma}$ de la SBZ, está prácticamente ocupada en su totalidad y tiene dispersión negativa (es decir, E decrece para valores crecientes de $k_{||}$), por lo que puede ser vista como una bolsa de huecos. La segunda banda está centrada en el punto $\bar{M}$ y tiene dispersión positiva (E crece para valores crecientes de $k_{||}$), así que corresponde a un bolsa de electrones. Esta estructura electrónica no parece variar con el recubrimiento para $\theta < 1\text{ML}$ [Veuillen 1993a]. El nivel de Fermi de la capa de siliciuro está situado cerca del mínimo de la banda de conducción [Vandre 1999], de tal forma que los estados de superficie del siliciuro bidimensional con energías entre $+0.1\text{ eV}$ y -1.0 eV (con respecto al nivel de Fermi) se encuentran localizados dentro del gap absoluto del semiconductor. Por tanto, para esta ventana de energías tendremos una capa metálica bidimensional electrónicamente desacoplada del sustrato.

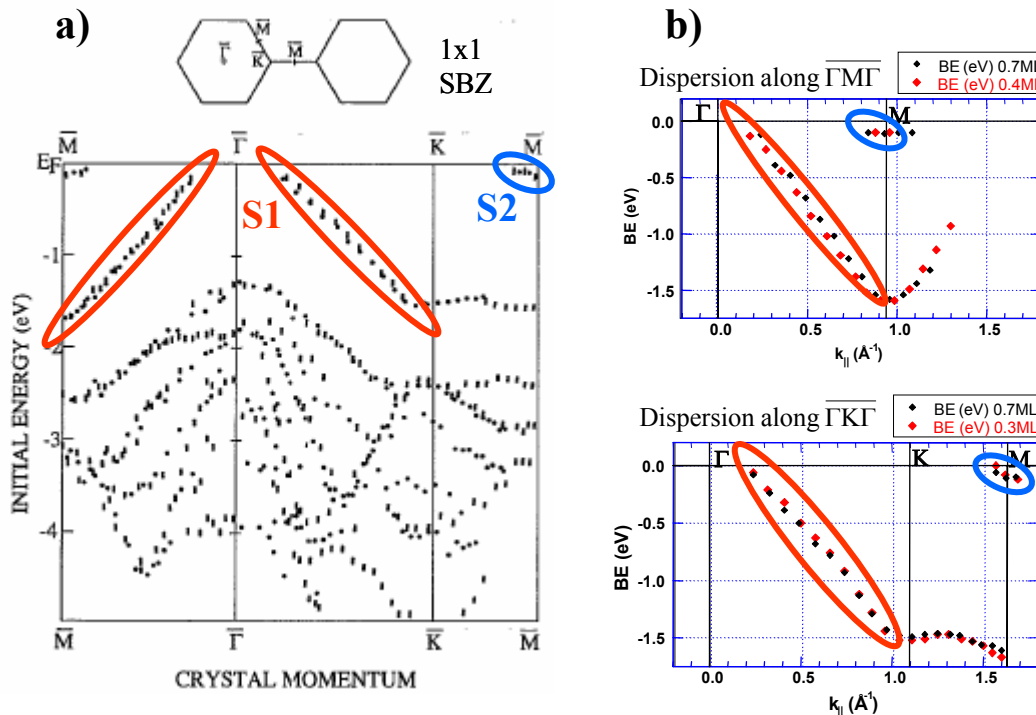


Figura 2.7. Dispersión experimental de las bandas obtenida mediante ARUPS para el ErSi_2 a lo largo de $\bar{\Gamma M}$ y $\bar{\Gamma K}$. (a) adaptado de [Stauffer 1993]. (b) adaptado de [Veuillen 1993b]. En la parte superior de (a) se muestra el esquema de la SBZ con los puntos de alta simetría. S1 corresponde a la banda centrada en $\bar{\Gamma}$ y que presenta dispersión negativa. S2 corresponde a la banda centrada en $\bar{M}$ con dispersión positiva.

2.2 ErSi₂. Monocapa metálica continua: metal bidimensional ideal

En esta sección mostraré los resultados que hemos obtenido para el sistema formado por una monocapa metálica continua de siliciuro de erbio. Como se verá, en este sistema hemos observado, mediante STM, patrones de interferencia cuánticos y efectos de confinamiento electrónico en una ventana de energías para la cual no existen estados electrónicos de volumen. Por tanto, este sistema debería ser una mejor aproximación experimental al modelo ideal de un gas 2D de electrones libres que los estados de tipo Shockley presentes en las superficies de los metales nobles.

2.2.1 Preparación y morfología de las muestras

Para la preparación de la muestra hemos seguido el procedimiento de epitaxia en fase sólida [Martín-Gago 1997]: primero se parte de la superficie Si(111)-(7x7), se deposita aproximadamente una monocapa de Er a temperatura ambiente y posteriormente se calienta la muestra durante 15 minutos a una temperatura aproximada de 400° C para estimular la formación del siliciuro bidimensional. Hemos usado tanto silicio de tipo-n no muy dopado ($\rho \approx 1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) como de tipo-p muy dopado ($\rho \approx 0.015 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$), obteniendo resultados muy parecidos para ambos substratos. En la figura 2.8 muestro la morfología general de las muestras para recubrimientos entre 1 MLy 0.5 ML.

Como puede apreciarse en estas imágenes de STM medidas a altos voltajes, se tienen regiones planas delimitadas por bordes rectos. Estas estructuras planas se corresponden con regiones de ErSi₂ [Martín-Gago 1997, Wetzel 1997] y, para recubrimientos superiores a 0.5 ML, se encuentran generalmente conectadas entre sí. Rodeando estas estructuras encontramos restos de diferentes reconstrucciones de Si así como otras fases que se suele formar cuando se tiene un recubrimiento de Er bajo [Wetzel 1997]. Para recubrimientos cercanos a la monocapa (Figs. 2.8a, 2.8b) tenemos una capa de siliciuro prácticamente completa salvo por la presencia de pequeños defectos triangulares. Según va disminuyendo el recubrimiento de Er, esos defectos crecen en tamaño pudiéndose observar los restos de las diferentes reconstrucciones formadas por el Si así como la existencia de estructuras alargadas. Estas estructuras alargadas corresponden a islas de siliciuro de Er bidimensional y sus bordes están orientados en la dirección $[\bar{1}01]$.

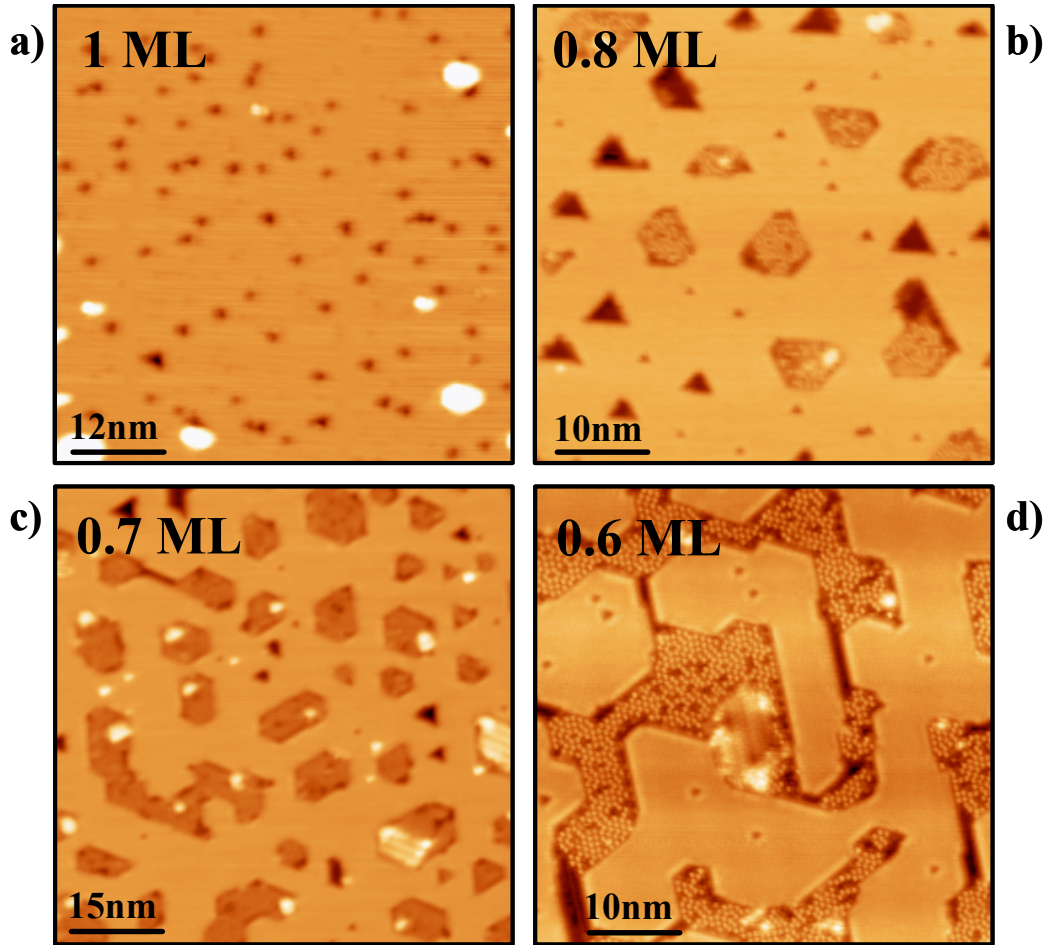


Figura 2.8. Imágenes de STM a 40 K que muestran la morfología general del ErSi_2 para recubrimientos de 1.0 ML (a), 0.8 ML (b), 0.7 ML (c) y 0.6 ML (d). Condiciones de túnel $V_m = -1.5 \text{ V}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$ (a); $V_m = 1.5 \text{ V}$, $I_t = 0.2 \text{ nA}$ (b); $V_m = 1.5 \text{ V}$, $I_t = 0.5 \text{ nA}$ (c); $V_m = 1.0 \text{ V}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$ (d).

Normalmente, en las imágenes de STM no se aprecia corrugación en las regiones de ErSi_2 , y sólo se obtiene resolución atómica con algunas puntas en determinadas condiciones de túnel (generalmente con bajos voltajes y altas corrientes). En la figura 2.9 muestro una imagen de STM, medida a temperatura ambiente, con resolución atómica en la que se pueden observar una serie de protuberancias formando una red de hexagonal con una separación entre ellas compatible con el valor teórico de $3.84 \text{ \AA}$ para la superficie ideal de $\text{Si}(111)\text{-(1}\times\text{1)}$.

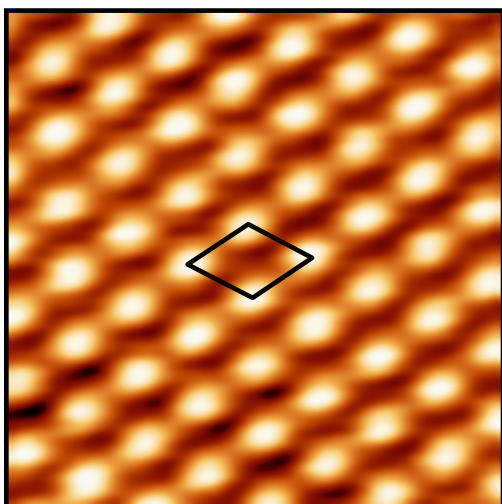


Figura 2.9. Imagen de STM con resolución atómica medida a temperatura ambiente en una región de ErSi₂. En negro se señala una celda unidad. Tamaño $2.7 \times 2.7 \text{ nm}^2$; $V_m = 55 \text{ mV}$; $I_t = 6.8 \text{ nA}$.

2.2.2 Aparición del patrón de interferencia cuántico y efectos de confinamiento

Como he mostrado anteriormente, cuando adquirimos imágenes de STM a altos voltajes las regiones de siliciuro de erbio bidimensional tienen una apariencia plana. En la figura 2.10a se puede ver una imagen típica de corriente constante medida a -1.0 V que muestra la topografía de una de una capa casi completa de ErSi₂. Si se adquiere ahora una imagen de la misma zona, pero midiendo a muy bajos voltajes, lo que se obtiene es información acerca de la densidad local de estados al nivel de Fermi [Tersoff 1985]. En ese caso, como muestran las figuras 2.10b-2.10d, medidas a muy bajos voltajes, se observa claramente la aparición de oscilaciones en la capa de siliciuro de erbio 2D. Rodeando los defectos triangulares que presenta la muestra, se puede apreciar una serie de modulaciones con una corrugación de $\sim 0.1 \text{ \AA}$. Estas modulaciones nos recuerdan visiblemente a las ondas estacionarias que aparecen en las superficies (111) de los metales nobles debido a la dispersión de los electrones de superficie producida por los defectos (ver apartado 2.1.1).

La pregunta que surge entonces es, ¿de dónde vienen en nuestro caso las oscilaciones? Para los metales nobles se sabe que provienen de la única banda que cruza el nivel de Fermi. Pero, en el caso del ErSi₂, existen dos posibles bandas candidatas: la bolsa de huecos y la de electrones (Fig. 2.7). Una primera indicación puede obtenerse de la longitud de onda de las oscilaciones a la energía de Fermi. Al igual que para el caso del Cu(111), usaremos el hecho de que la transformada de Fourier (FT) de las imágenes de corriente constante medidas a bajo voltaje se corresponde con una imagen del

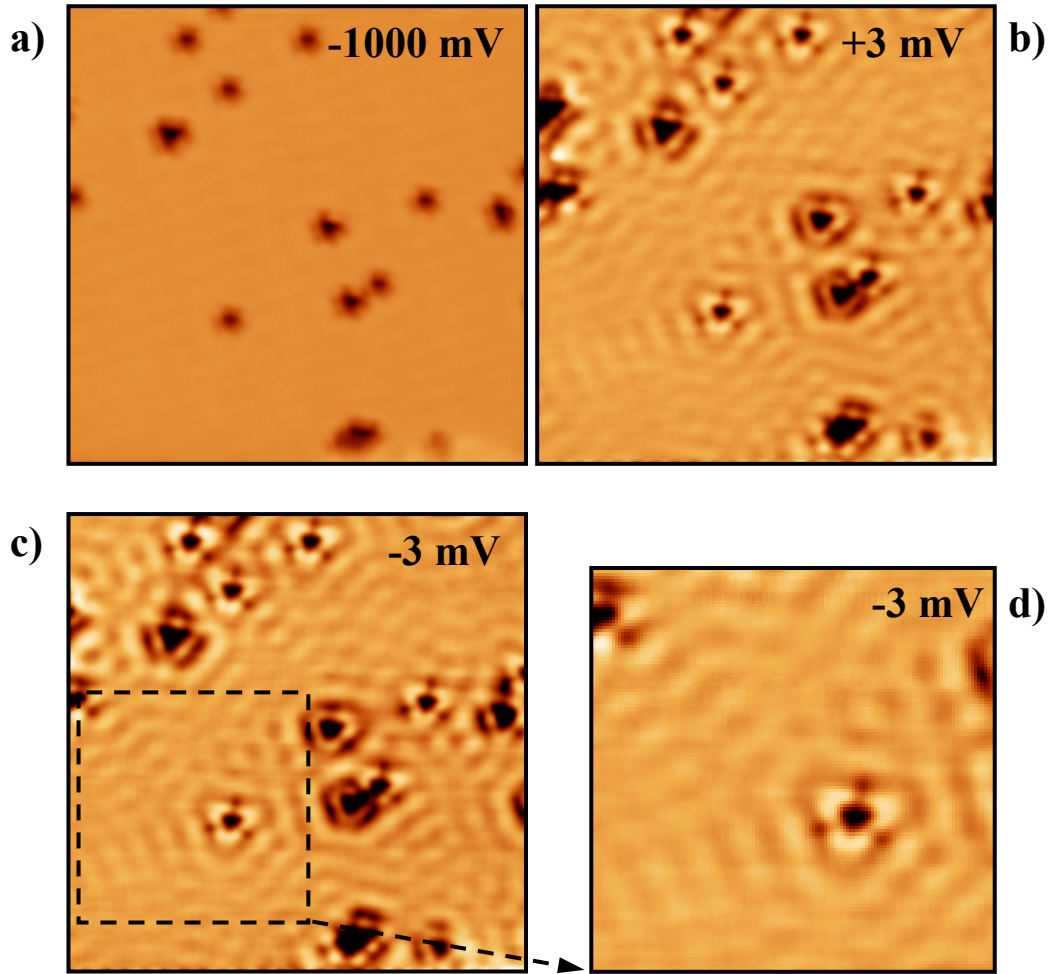


Figura 2.10. (a) Imagen de STM de corriente constante que muestra la topografía de una capa casi conectada de ErSi_2 . Voltaje de muestra, -1.0 V ; corriente de túnel, 1.0 nA . (b),(c) Imágenes de STM obtenidas en la misma región que (a) pero medidas a bajo voltaje. Corriente de túnel, 0.15 nA ; voltaje de muestra, $+3 \text{ mV}$ (a) -3 mV (b). (d) zoom de (c). Tamaño de las imágenes (a)-(c) $28 \times 28 \text{ nm}^2$; (d) $14.5 \times 14.5 \text{ nm}^2$. Temperatura de la muestra 40 K .

contorno de Fermi bidimensional de los estados de superficie [Petersen 1998]. En la figura 2.11 mostramos una imagen del siliciuro de erbio medida a muy bajo voltaje (3 mV) en la que pueden observarse las modulaciones junto con su correspondiente FT.

En la transformada de Fourier de la figura 2.11a (Fig. 2.11b), se observan seis puntos alargados esencialmente equidistantes del centro (que no se observe la superficie de Fermi completa es debido a la forma triangular o hexagonal de los defectos, que además tienen un tamaño finito). De la distancia promedio al centro obtenemos un vector de onda de Fermi $k_F \approx 0.19 \text{ \AA}^{-1}$. Si comparamos este valor con el que se obtiene al extrapolar los datos existentes de fotoemisión para las dos bandas que cruzan el nivel de Fermi, vemos que sólo es compatible con el de la banda centrada en $\bar{\Gamma}$, es decir, con la bolsa de huecos. Si nos fijamos en la figura 2.11c, vemos que la banda centrada en $\bar{\Gamma}$ cruzaría el nivel de Fermi aproximadamente en $0.15\text{-}0.20 \text{ \AA}^{-1}$, mientras que la banda

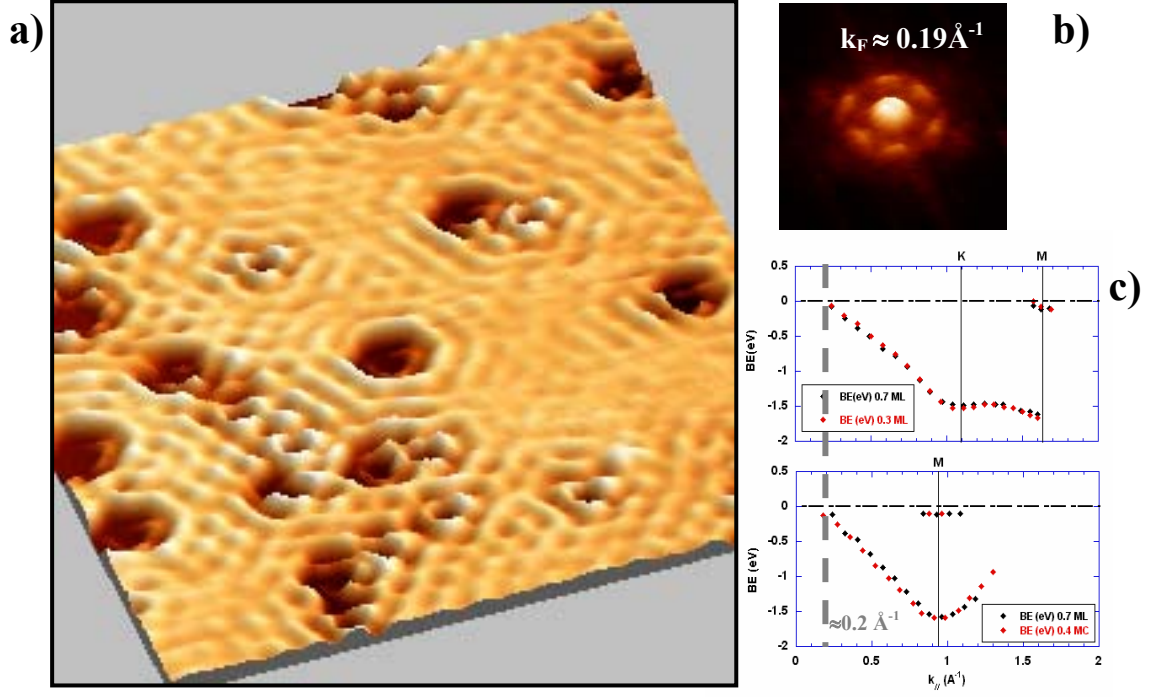


Figura 2.11. (a) Imagen de corriente constante de STM medida a 40K que muestra las modulaciones de la LDOS al nivel de Fermi. Tamaño de la imagen, $40 \times 40 \text{ nm}^2$; voltaje de muestra, -3 mV ; corriente de túnel, 0.1 nA . (b) Transformada de Fourier de (a). Tamaño de la imagen $10 \times 10 \text{ nm}^{-1}$ (los valores del vector de onda se han dividido por dos). (c) Dispersión experimental de las bandas a lo largo de la dirección $\bar{\Gamma}\text{M}$ y $\bar{\Gamma}\text{K}$ extraída de[Veuillen 1993b]. Se ha marcado con una línea discontinua el corte de la banda centrada en $\bar{\Gamma}$ con el nivel de Fermi obtenido al extrapolar los datos de ARUPS.

centrada en $\bar{\text{M}}$ lo haría para valores de $k_{\parallel}$ mucho mayores. Ésta es una primera indicación de que las modulaciones que observamos en las imágenes de STM medidas a bajos voltajes provienen de electrones que están en la banda centrada en $\bar{\Gamma}$. Similares transformadas de Fourier a la mostrada en la figura 2.11b se obtienen de forma reproducible con distintas puntas y muestras. No obstante, y de forma excepcional, se pueden observar también unas manchas borrosas cuyo origen se ha sugerido que está relacionado con la bolsa de electrones centrada en $\bar{\text{M}}$ [Vonau 2004].

Ahora bien, para poder demostrar de forma concluyente que es posible observar mediante STM los estados de superficie que tienen dispersión negativa y están centrados en $\bar{\Gamma}$, es necesario ser capaces de medir la dispersión de esa banda. Para conseguir este propósito hemos usado las estructuras alargadas que existen de forma natural en la superficie como las que se observan en la figura 2.8d. En estas estructuras el movimiento de los electrones del estado de superficie se encuentra limitado en la dirección $[\bar{1}2\bar{1}]$ por dos bordes rectos y paralelos entre sí. Cuando la anchura de estas estructuras es mucho menor que su longitud, se puede considerar que existe simetría traslacional a lo largo de los bordes, y estas estructuras pueden ser tratadas como

resonadores unidimensionales [Burgi 1998]. Además, cuando esa anchura es del orden de la longitud de coherencia de los electrones, aparecen efectos de confinamiento a lo largo de la dirección perpendicular a los bordes. En la dirección paralela a los bordes los electrones pueden recorrer, sin ser dispersados por éstos, una distancia mayor que su longitud de coherencia, por tanto, a lo largo de esa dirección supondremos que los electrones pueden moverse libremente. Gracias al efecto de confinamiento electrónico existente en estas estructuras, la señal proveniente de las modulaciones de la densidad local de estados va a aumentar apreciablemente. Esto nos va a ayudar a la hora de caracterizar experimentalmente la dispersión del estado superficial, pudiendo precisar el valor de $k_{\parallel}$ para energías tan bajas como -400 mV. En la figura 2.12a se muestra la topografía general de una muestra con recubrimiento de 0.6 ML de Er. En ella se ha recuadrado una estructura alargada delimitada por dos bordes paralelos separados entre sí por una distancia de aproximadamente 5 nm. Nuevamente se puede observar como la región de ErSi_2 tiene apariencia plana en las imágenes de corriente constante medidas a altos voltajes.

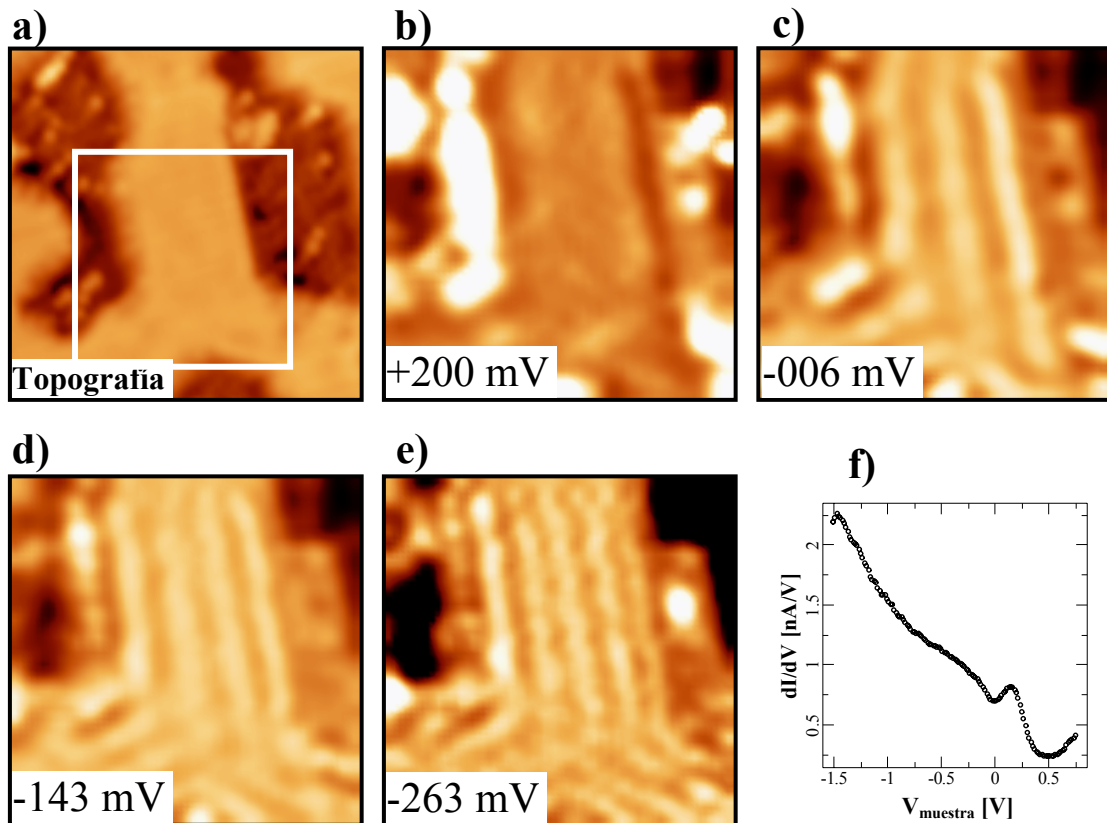


Figura 2.12. (a) Imagen de corriente constante de un depósito de 0.6 ML medida a 40 K. Tamaño de la imagen $17 \times 17 \text{ nm}^2$; voltaje de muestra, -1.5 V; corriente de túnel, 1.0 nA. (b)-(e) Imágenes de conductancia (dI/dV) extraídas de un CITS medido en la región cuadrada marcada en (a). Los voltajes de muestra son +200 mV (b), -6 mV (c), -143 mV (d) y -263 mV (e). Tamaño de las imágenes, $10 \times 10 \text{ nm}^2$. (f) Espectro de túnel promediado en la isla central de ErSi_2 obtenido en el mismo CITS. La distancia punta-muestra se controló a -1.5 V y 2.0 nA antes de realizar el espectro.

Para poder obtener imágenes de la densidad local de estados a energías distintas al nivel de Fermi, se ha realizado espectroscopía por el método CITS. A partir de los datos de CITS, y mediante diferenciación numérica, se extraen imágenes de conductancia a diversos voltajes V , las cuales, como se explicó en el capítulo 1, corresponden a la LDOS a energías eV (esto es válido para V de unos pocos cientos de mV, que va a ser el intervalo de voltajes estudiado en este trabajo) [Hörmandinger 1994]. Para que esto sea cierto es necesario que la imagen de topografía (que es la que se usa para que todas las curvas $I-V$ empiecen a la misma corriente) no muestre ningún rasgo característico de las modulaciones de la LDOS en el siliciuro bidimensional, ya que si no, estas modulaciones afectarán a nuestras imágenes de conductancia y, por tanto, a la información que de ellas se pueda extraer (ya no será simplemente proporcional a la LDOS). En las figuras 2.12b-2.12e se muestra una serie de imágenes de conductancia para determinados voltajes de muestra. En las figuras 2.12c-2.12e se puede ver la aparición de una serie de modulaciones paralelas a los bordes del resonador. Al contrario de lo que ocurre en la superficie (111) de los metales nobles, el número de máximos existente aumenta según disminuye el voltaje de muestra, lo que se corresponde con un estado de superficie con dispersión negativa (al revés que el estado de tipo Shockley de los metales noble que presenta dispersión positiva). Esto refuerza nuestro argumento de que efectivamente la causante de las modulaciones que observamos mediante el STM es la banda prácticamente ocupada en su totalidad que da lugar a la bolsa de huecos centrada en $\bar{\Gamma}$. Además, las imágenes de conductancia obtenidas a un voltaje suficientemente alto (p.e +200mV en Fig. 2.12b) son prácticamente lisas (en la zona del ErSi₂), lo que sugiere que estaríamos midiendo a voltajes por encima del tope de la banda. En el caso de los metales nobles la forma de precisar dónde se halla el fondo de la banda del estado de tipo Shockley es mediante la adquisición de espectros $I-V$. La posición de este fondo viene marcada por un incremento brusco en la conductancia (ver figura 2.2). En nuestro caso observamos un pico en la conductancia a unos +160 meV seguido de un fuerte descenso para voltajes mayores. Este pico, que aparece de forma bastante reproducible para distintas puntas y muestras, indicaría la posición del tope de la banda y concordaría con no observar modulación en las imágenes de conductancia de “altos” voltajes ($>+200\text{mV}$) como la de la figura 2.12b.

2.2.3 Determinación de la relación de dispersión

Para corroborar de forma definitiva que las medidas que obtenemos por medio de STM provienen de la bolsa de huecos, y que además no observamos ningún artefacto producido por la propia medida túnel, necesitamos comprobar si nuestros datos son consistentes con la dispersión obtenida mediante ARPES. Con este propósito hemos analizado las modulaciones producidas en los resonadores lineales de una forma mucho más cuantitativa. Cuando adquirimos un CITS lo que realmente estamos haciendo es obtener un gran número de mapas de conductancia de la imagen, tantos como puntos tenga nuestra curva $I-V$ (que suele ser del orden de la centena). En las figuras 2.12 y 2.13 se pueden ver una serie de imágenes extraídas de dos experimentos de CITS adquiridos en resonadores lineales. Gracias a que podemos considerar estas estructuras alargadas como resonadores unidimensionales, nos va a resultar suficiente con saber cómo es la modulación de la densidad local de estados a lo largo de una línea perpendicular a los bordes del resonador ya que, en principio, debido a la existencia de simetría traslacional la LDOS no debería variar si desplazamos esa línea de forma paralela a los bordes. Esto puede comprobarse en las Fig. 2.12 y Fig. 2.13, donde vemos la aparición de la modulación de la LDOS en la dirección perpendicular a los bordes, y como esta LDOS es aproximadamente constante en la dirección paralela a los mismos.

En la parte baja de la figura 2.13 (Fig. 2.13e) muestro los distintos perfiles obtenidos para cada una de las imágenes de esa misma figura. El perfil marcado en la Fig. 2.13a, en la dirección perpendicular a los bordes, nos muestra la topografía de la muestra y nos da una idea del ancho de nuestro resonador (≈ 6 nm). En el resto de los perfiles, realizados exactamente a lo largo de la misma línea pero sobre imágenes de conductancia a distintas energías, podemos ver claramente la aparición de modulaciones de la LDOS en la dirección perpendicular a los bordes y cómo aumenta el número de máximos de esas modulaciones al ir disminuyendo la energía. Sólo muestro tres imágenes de conductancia (Fig. 2.13b-2.13d), aunque de este CITS realmente se podrían obtener 132 imágenes. Lo que nosotros queríamos es mostrar toda la información de que disponemos de una forma mucho más concisa y accesible (que no sea tener que representar las 132 imágenes de conductancia). Con este fin, en la figura 2.14 he representado la LDOS a lo largo de la línea marcada en el resonador de la figura 2.13 en

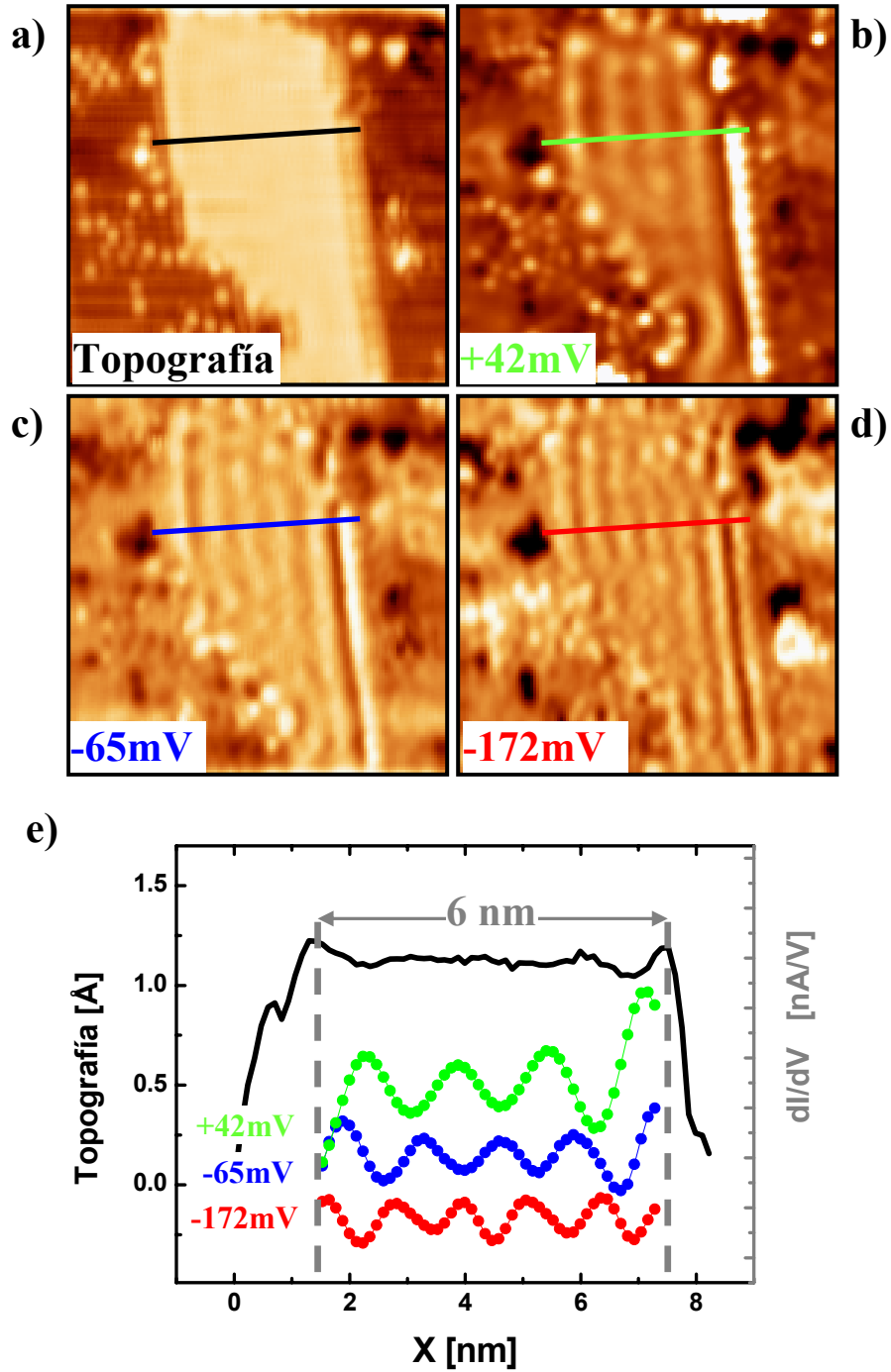


Figura 2.13. (a) Imagen de topografía de un resonador lineal medida a 40K. Tamaño de la imagen 15x15nm²; voltaje de muestra, -0.5 V; corriente de túnel, 1.0 nA. (b)-(d) Imágenes de conductancia (dI/dV) extraídas de un CITS medido en (a). (e) Perfiles obtenidos a lo largo de la línea perpendicular a los bordes marcada en las figuras que muestran la topografía y las modulaciones de la LDOS a las energías de las figuras (b)-(d).

función de la energía. Es decir, cada una de las líneas horizontales que forman la figura 2.14 corresponde a las modulaciones de la LDOS a lo largo de la línea marcada en la Fig. 2.13a a la energía que indica el eje Y (el eje X representa la distancia a uno de los bordes del resonador). De esta forma, en lugar de ver de un modo discreto cómo

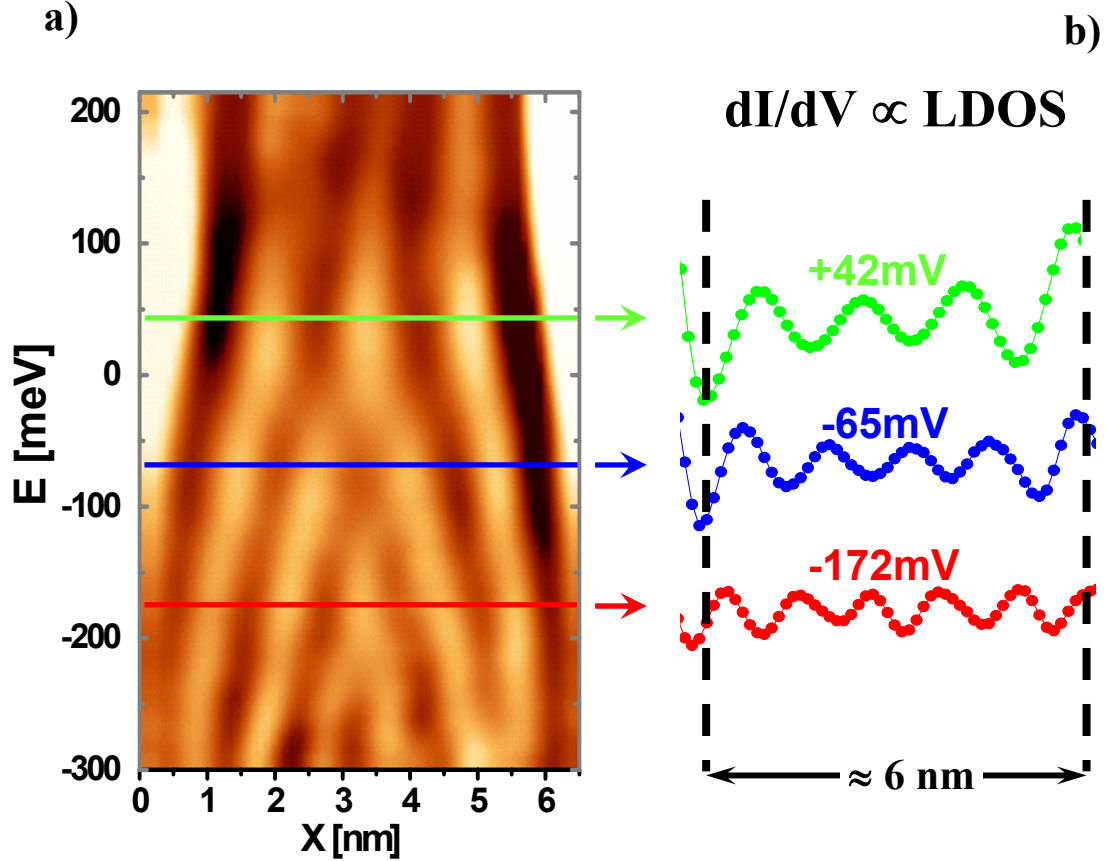


Figura 2.14. (a) Mapa de la LDOS en función de la energía a lo largo de la línea marcada en el resonador lineal de la figura 2.13(a). En (b) se muestran los perfiles de la LDOS para los mismos 3 valores de la energía que en la Fig.2.13(b-d)

evolucionan la LDOS con la energía, somos capaces de ver esa evolución de una forma casi continua (la separación en energías entre 2 líneas horizontales es de 7.5 meV).

Con el fin de obtener la relación de dispersión a partir de este tipo de mapas, conviene entender primero lo que observamos usando un modelo muy sencillo. Consideraremos nuestro sistema como un gas bidimensional de electrones casi-libres (con dispersión negativa) confinado en un resonador lineal de anchura L que trataremos como un pozo de potencial infinito. Las paredes las consideraremos paralelas a la dirección Y , con lo que los electrones serán libres de moverse a lo largo de esta dirección. A lo largo de la dirección X vamos a tener la condición de reflexión total debido a la existencia de paredes impenetrables. Esto va a provocar que las funciones de onda sean cero en los bordes del resonador y la cuantización del vector k_x que tendrá la forma: $k_x = n\pi/L$, donde n es un entero positivo. La estructura electrónica va a consistir en una serie de subbandas unidimensionales caracterizadas por un vector de onda $\mathbf{k}_{||} = (k_x, k_y)$ y una función de onda:

$$\Psi_{n,k}(E, x) = \sqrt{2/L} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \cdot e^{ik_y y}. \quad (2.7)$$

Su energía vendrá dada por:

$$E = E_{0n} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*}, \quad (2.8)$$

donde k_y es el vector de onda paralelo a los bordes del resonador y por lo tanto será continuo. E_{0n} marca el inicio de cada una de las subbandas y vendrá impuesto por los valores discretos de k_x :

$$E_{0n} = E_0 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \frac{n^2}{L^2}. \quad (2.9)$$

De esta forma, para nuestro modelo de confinamiento ideal, la densidad local de estados se escribe:

$$\rho(E, x) = \sum_{j=1}^n \frac{1}{\sqrt{E_{0j} - E}} \sin^2\left(\frac{j\pi x}{L}\right), \quad (2.10)$$

donde n viene dado por $E_{0n} > E > E_{0(n+1)}$. Debido a la presencia del factor $(E_{0j} - E)^{-1/2}$, es el término de orden n el que va a tener mayor importancia en la densidad local de estados (la diferencia entre E_{0j} y E es mínima para $j=n$). Por tanto, para la ventana de energías E tales que $E_{0n} > E > E_{0(n+1)}$, la LDOS en la dirección X (la perpendicular a los bordes) vendrá dominada por el término $\sin^2(n\pi x/L)$, con lo que presentará n máximos a lo largo de esa dirección (lógicamente en la dirección paralela a los bordes la LDOS no variará).

Si nos fijamos en la figura 2.15a podemos observar un comportamiento similar al descrito en este sencillo modelo. Para un rango determinado de energías tenemos un número n de máximos en la modulación de la LDOS a partir del cual podríamos hallar el valor del vector de onda $k_{xn} = n\pi/L$. Para este propósito necesitaríamos conocer con bastante precisión el valor de L , lo que no siempre resulta trivial. Para conseguir eludir el problema de la ambigüedad de la anchura, hemos realizado la transformada de Fourier unidimensional (1DFT) de la figura 2.15a a lo largo de la dirección X . En la figura 2.15b podemos ver el resultado: para energías menores a $\sim +100$ mV aparecen una serie de pares de líneas verticales cuya distancia al centro se incrementa al disminuir la energía. Como puede verse gracias a las líneas discontinuas indicadas en la figura, a cada par de líneas verticales en la 1DFT (Fig. 2.15b) le corresponde un número determinado de máximos en la LDOS (Fig. 2.15a). Es decir, cada par de líneas verticales de la 1DFT está asociado con un autoestado en la dirección perpendicular a los bordes.

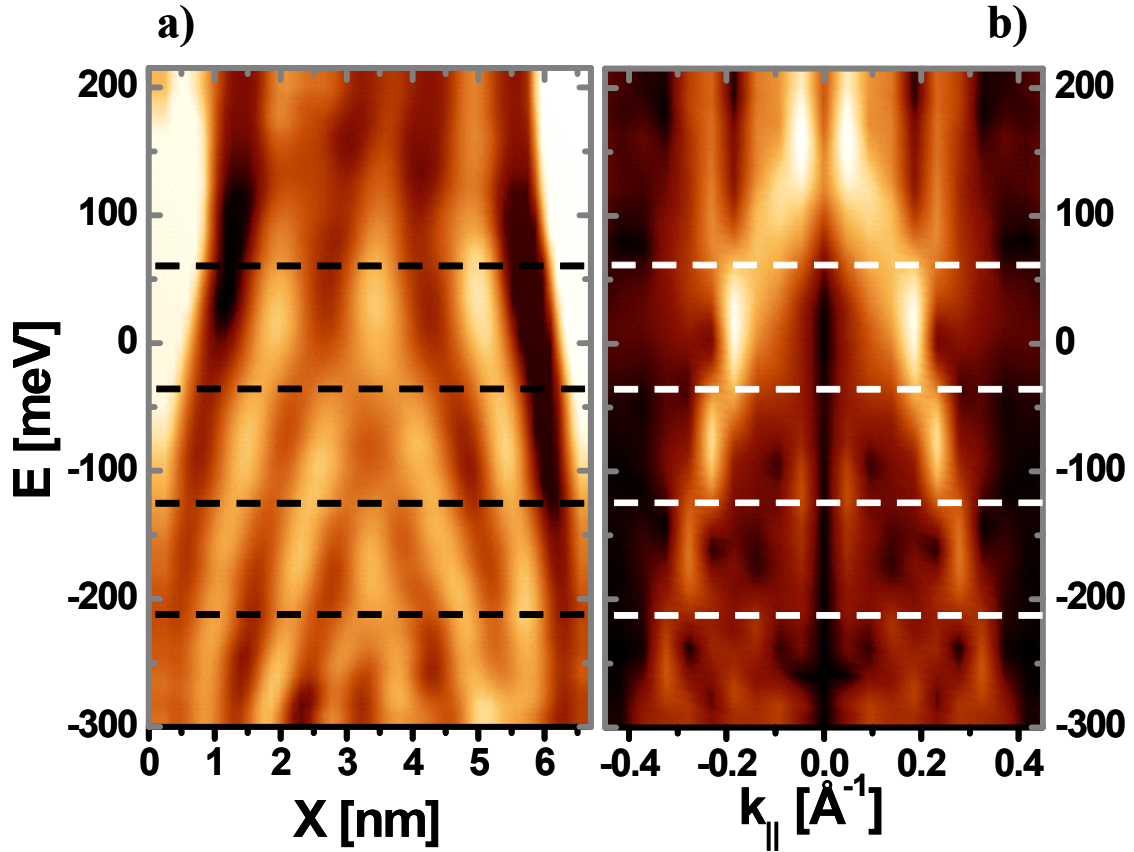


Figura 2.15. (a) LDOS en función de la energía a lo largo de la línea marcada en la figura 2.13a. (b) Transformada de Fourier unidimensional de los datos de (a) a lo largo de la dirección x (los valores del vector de ondas han sido divididos por 2). Las líneas discontinuas hacen corresponder un número n de máximos en (a) con un par de líneas verticales en (b).

De este modo, la posición de las líneas verticales en la figura 2.15b vendrá dada por el vector de onda $k = \pm 2n\pi/L = \pm 2k_{nx}$, con lo que podremos obtener directamente el valor del autovector k_{nx} (en la figura hemos dividido por dos el valor obtenido de k). El valor de la energía E_{0n} (eje vertical) lo obtenemos de la posición del máximo de intensidad para cada modo en la 1DFT (lo que es consistente con el hecho de que la densidad local de estados diverja a E_{0n} para nuestro modelo simple de confinamiento ideal).

En la figura 2.16 muestro la dispersión obtenida para el resonador de la Fig. 2.13. Como puede verse, de esta manera se obtiene un conjunto de valores discretos de la curva de dispersión del estado de superficie que, debido a la orientación de los bordes de las estructuras alargadas con respecto al sustrato, se encuentran situados en la dirección $\overline{\Gamma M}$. Si repetimos este proceso en distintos resonadores, que lógicamente poseerán distinta anchura, tendremos muchos más valores para la determinación mediante STM de la dispersión del estado de superficie. En la Fig. 2.17 muestro los datos obtenidos en seis resonadores diferentes. Las medidas fueron realizadas en

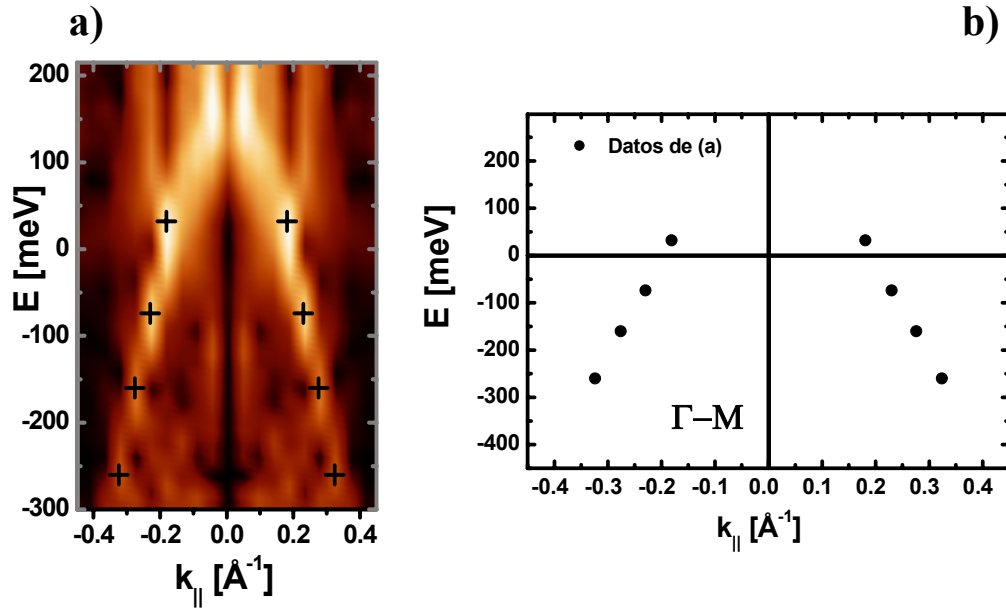


Figura 2.16. (a) Transformada de Fourier unidimensional de los datos de 2.15a a lo largo de la dirección x . Las cruces marcan la posición del máximo en las líneas verticales de la FT. (b) Dispersión experimental obtenida, de forma discreta, con los datos de (a).

distintas muestras usando diferentes puntas. Hay que resaltar que una curva que promediase esos datos cruzaría el nivel de Fermi en torno a $0.18\text{-}0.20 \text{ \AA}^{-1}$, que coincide con el valor obtenido de forma independiente en las imágenes de STM de bajo voltaje como la de la figura 2.11 ($0.19 \text{ \AA}^{-1}$)

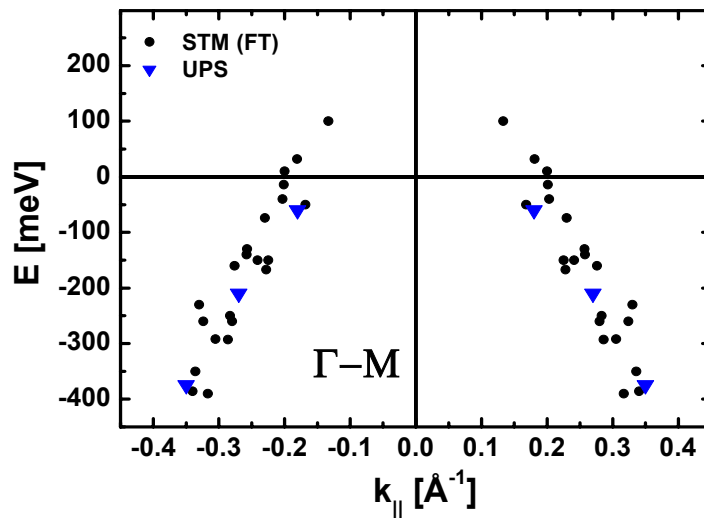


Figura 2.17. Datos experimentales de la relación de dispersión para el estado de superficie del siliciuro de erbio 2D obtenidos por medio de STM (puntos) representados conjuntamente con los datos de ARPES de la referencia [Veuillen 1993b] (triángulos).

En la figura 2.17 también se muestran los datos de fotoemisión obtenidos para el ErSi₂ en la referencia [Veuillen 1993a]. Como se puede apreciar, el acuerdo entre los datos es bastante bueno y esencialmente se encuentra la misma dispersión mediante ARPES y STM, lo que demuestra que es posible medir correctamente mediante STM la dispersión

de un metal bidimensional crecido sobre un semiconductor y que, en nuestro caso, las modulaciones de la LDOS provienen, de forma definitiva, del estado electrónico superficial centrado en $\bar{\Gamma}$ que presenta dispersión negativa.

2.2.4 Simulación de las imágenes de conductancia túnel

En este apartado simularé las imágenes de conductancia túnel dentro del resonador lineal siguiendo nuestro rudimentario modelo de gas bidimensional de electrones casi-libres perfectamente confinado. Con esta sencilla simulación queremos comprobar cómo de válida es la visión general que estamos dando.

En la simulación tendremos en cuenta que nuestra resolución experimental en energías va a estar fundamentalmente limitada por el hecho de tener la punta del STM a una temperatura cercana a la ambiente (a pesar de que la muestra se mantenga a 40 K). Vamos a considerar una punta con una densidad de estados constante y una distribución de energías para los electrones de la misma dada por la función de Fermi-Dirac (consideraremos que la punta se encuentra a temperatura ambiente). Como la temperatura de la muestra es mucho menor que la de la punta, vamos a considerar como despreciable el ensanchamiento térmico en la muestra. Además, asumiremos que la transmisión de la barrera túnel es constante en el rango de energías para el que vamos a realizar la simulación (la inclusión de este término no cambia prácticamente nada el resultado de la misma). Con estas aproximaciones la conductancia se puede escribir como:

$$\frac{dI}{dV} \propto - \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{df(E - eV, T_t)}{dE} \rho(\vec{r}_x, E), \quad (2.11)$$

donde, $f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E}{k_B T_t}\right)}}$ es la función de Fermi-Dirac. y T_t es la temperatura de la punta.

Si ahora introducimos los valores de la densidad local de estados ρ para nuestro modelo de confinamiento ideal (ecuación (2.10)), obtenemos para la conductancia:

$$\frac{dI}{dV} \propto - \sum_{j=1}^n \frac{\sin^2\left(\frac{j\pi x}{L}\right)}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{\sqrt{E_{0j} - E}} \frac{e^{\left(\frac{E+eV}{k_B T_t}\right)}}{\left(e^{\left(\frac{E}{k_B T_t}\right)} + e^{\left(\frac{eV}{k_B T_t}\right)} \right)^2}, \quad (2.12)$$

donde $E = E_{on} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*}$, y $E_{0n} = E_0 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \cdot \frac{n^2}{L^2}$.

De este modo, para poder simular las imágenes de conductancia, sólo necesitamos conocer los parámetros E_0 , m^* y L (como consideramos que la punta se encuentra a temperatura ambiente tenemos: $T_t = 300$ K $\Rightarrow k_B T_t = 25$ mV). La anchura del resonador la obtendremos de la imagen de topografía (aunque, como se comentó anteriormente, la elección de los bordes es un poco subjetiva) y dejaremos como parámetros libres E_0 , m^* . Para determinar estos valores procederemos a simular varios mapas de conductancia cambiando estos parámetros y los comparemos con el mapa experimental. En la figura 2.18 muestro la simulación de un mapa de la conductancia (en la dirección perpendicular a los bordes), en función de la energía, para el resonador de la figura 2.13.

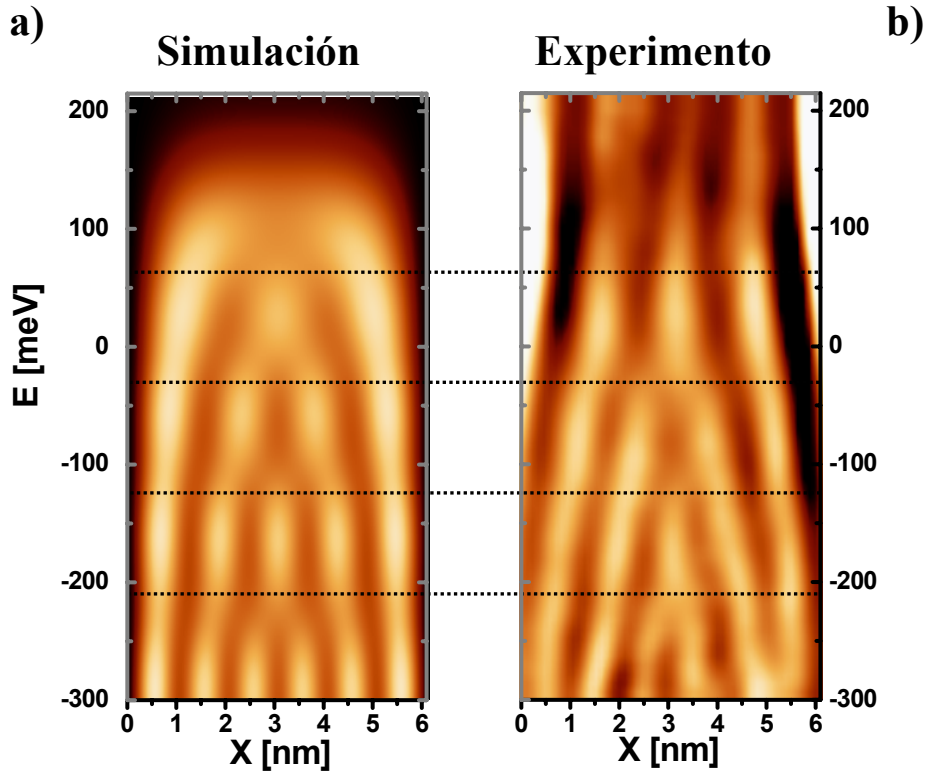


Figura 2.18. (a) Simulación del mapa de conductancia de la LDOS en función de la energía. Parámetros de la simulación: $L = 6$ nm; $m^* = -0.9 m_e$; $E_0 = 140$ meV y $\Delta T_{tp} = 25$ meV. (b) Datos experimentales.

La simulación reproduce, en líneas generales, el mapa de conductancia experimental. En particular, podemos ver que para aproximadamente la misma ventana de energías tenemos el mismo número de máximos. Además, si realizamos la 1DFT a lo largo del eje X del mapa de conductancia simulado, recuperamos valores de la dispersión muy similares a los experimentales (Fig. 2.19). De la simulación de este resonador obtenemos unos valores para $E_0 \sim 140$ mV y para $m^* \sim -0.9 m_e$. En la figura

2.19 se ha representado la relación de dispersión obtenida a partir de la simulación junto con los datos experimentales obtenidos mediante STM.

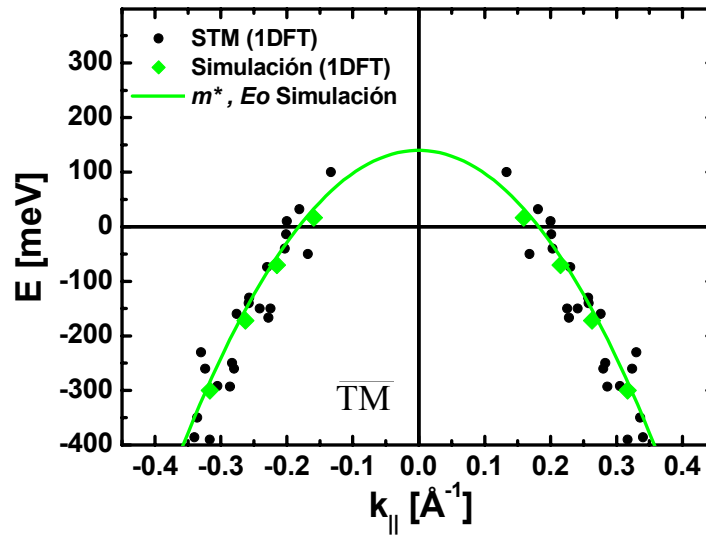


Figura 2.19. Los círculos corresponden a los datos experimentales obtenidos mediante STM. La línea continua muestra el resultado de la simulación que mejor se ajusta a los datos experimentales del resonador de la figura 2.13a. Los rombos nos dan, de forma discreta, la relación de dispersión obtenida para la simulación siguiendo el método empleado para la parte experimental.

Como se puede ver en la figura 2.19, la relación de dispersión obtenida por medio de la simulación concuerda bastante bien con los datos experimentales, lo que, además de ratificar de alguna manera que el método utilizado para hallar la relación de dispersión experimental (el uso de la 1DFT) es correcto, indica que el confinamiento del estado de superficie del ErSi_2 en las estructuras alargadas se puede entender de forma razonable usando el modelo rudimentario de un gas 2D de electrones casi-libres confinado en un resonador unidimensional de paredes impenetrables.

2.2.5 Estructura de bandas calculada mediante primeros principios

En los apartados anteriores hemos demostrado que las modulaciones de la LDOS que observábamos mediante STM provenían de la banda de superficie prácticamente ocupada, centrada en $\bar{\Gamma}$, con dispersión negativa. Sin embargo, el ErSi_2 posee 2 bandas que cruzan el nivel de Fermi. Entonces ¿por qué no somos sensibles a la banda centrada en M y que presenta dispersión positiva? Esto puede ser debido, en parte, al hecho de que esta banda cruza el nivel de Fermi cerca del punto $\bar{M}$ de la SBZ. Por tanto, esa banda tiene un $k_{\parallel}$ muy grande en las cercanías del nivel de Fermi, y su contribución a la corriente de túnel sería pequeña en comparación a la contribución de la banda centrada en $\bar{\Gamma}$, cuyo $k_{\parallel}$ al nivel de Fermi es mucho menor ($\approx 0.18\text{-}0.20 \text{ \AA}^{-1}$). Pero,

además, también va a influir la localización espacial de estos estados superficiales y su origen atómico (es decir, de qué orbitales deriva).

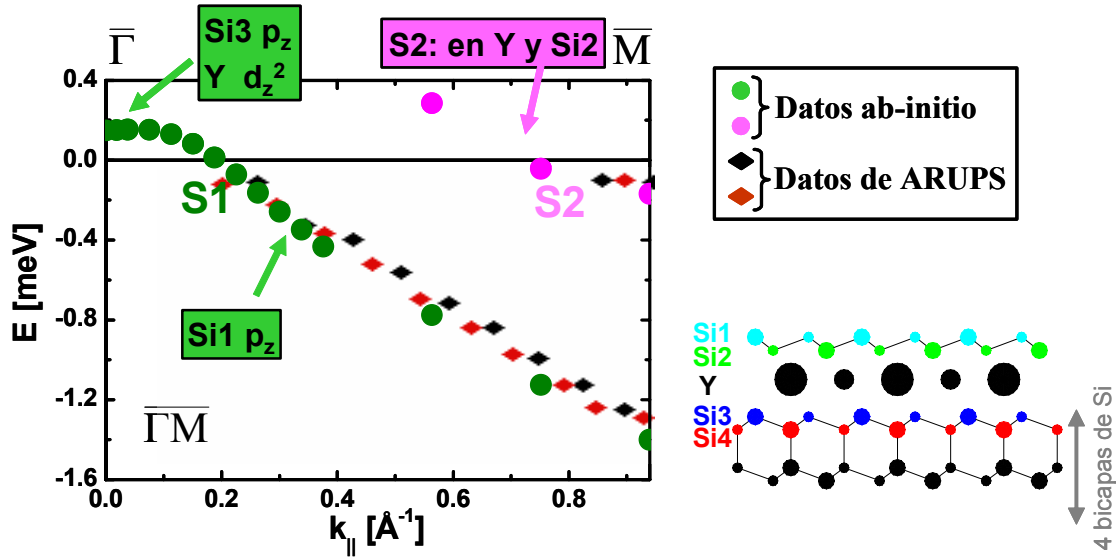


Figura 2.20. Estructura de bandas, obtenida mediante cálculos de primeros principios, a lo largo de la dirección ΓM . También muestran los datos de ARUPS de la referencia [Veuillen 1993b], así como un análisis del contenido orbital de los estados de superficie realizado a partir de los cálculos ab-initio.

Para poder comprobar este último punto, colaboramos con la Dra. Laurence Magaud que realizó cálculos de primeros principios de la estructura electrónica. Estos cálculos se realizaron para el siliciuro de itrio bidimensional (YSi_2), ya que éste posee la misma estructura atómica [Roger 2002] y electrónica [Roger 2004] que el ErSi_2 . El itrio, en cambio, presenta la ventaja de no tener electrones 4f, lo que facilita los cálculos y no afecta a la estructura de bandas. Los cálculos se realizaron mediante el código VASP [Kresse 1993, Kresse 1996] dentro de la teoría del funcional de la densidad (DFT) con las correcciones de Perdew y Wang al gradiente generalizado [Perdew 1986]. El límite en energías es de 150 eV y se usan 100 puntos k irreducibles. La supercelda va a estar compuesta por cuatro bicapas de silicio, una capa de itrio cubierta por la bicapa externa de silicio que está rotada 180° y un espacio vacío de 13.4 $\text{\AA}$. En el lado inferior, los enlaces colgantes están saturados con átomos de hidrógeno. Para determinar la estructura atómica se permite que los átomos de las últimas capas se muevan hasta que la fuerza residual en los mismos se hace menor que 0.03 eV/ $\text{\AA}$. La estructura atómica que ha resultado más estable coincide con el modelo T4B (átomos de Er en posiciones T_4 y bicapa de Si externa rotada 180° con respecto al sustrato), que es el que se había determinado experimentalmente para el ErSi_2 [Wetzel 1993, Lohmeier 1996]. En la figura 2.20 se muestra el cálculo de la estructura de bandas, que reproduce de forma bastante precisa los datos de ARUPS existentes para el siliciuro de erbio.

El análisis del contenido orbital de los estados de superficie del cálculo DFT muestra que la banda centrada en $\bar{M}$ está localizada fundamentalmente en los planos de Er (ó Y) y Si2. Además, su peso en la capa más externa de silicio (Si1) es muy pequeño. Este es el motivo fundamental de que esta banda no se observe mediante STM. Por otro lado, el acuerdo entre la dispersión calculada para la banda centrada en $\bar{\Gamma}$ y nuestros datos experimentales es excelente. El tope de la banda calculado está localizado a +150 meV lo que coincide con la posición del pico que se observaba en los espectros de túnel ($\approx +160$ mV). Cerca de $\bar{\Gamma}$ la banda es plana y tiene un carácter Er (ó Y) d_z^2 y Si3 p_z . Cuando empieza a dispersar adquiere un carácter Si1 p_z , estando casi todo su peso en la capa más superficial. El hecho de que ese estado sobresalga hacia el vacío explica que sea fácilmente observado mediante STM. En la figura 2.21 mostramos los datos que hemos obtenido para la dispersión del estado de superficie centrado en $\bar{\Gamma}$ mediante STM y primeros principios conjuntamente con los resultados previos de fotoemisión de la referencia [Veuillen 1993a].

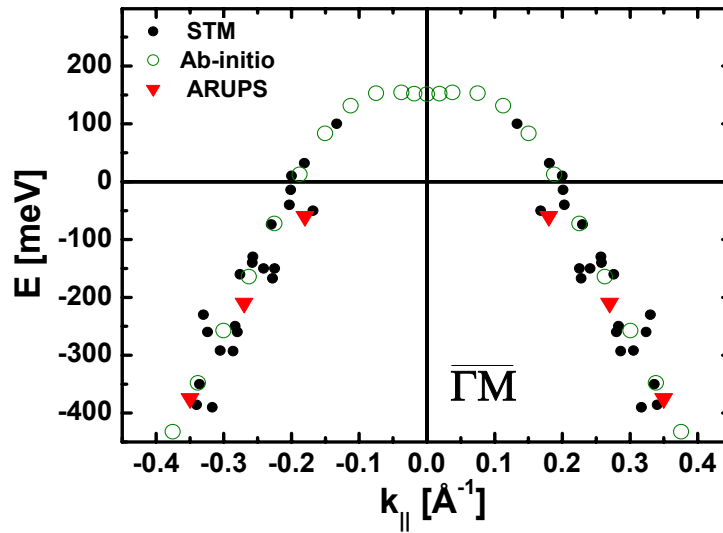


Figura 2.21. Datos experimentales y calculados de la dispersión del estado superficial del ErSi_2 : los puntos sólidos provienen de los datos de STM, los puntos huecos de los cálculos ab-initio y los triángulos de los datos de ARPES de la referencia [Veuillen 1993a]

Del excelente acuerdo entre los resultados obtenidos mediante las tres técnicas (STM, ARUPS y DFT), podemos concluir que por primera vez ha sido posible determinar de forma satisfactoria, mediante STM, la estructura electrónica de una monocapa metálica crecida sobre un sustrato semiconductor en el intervalo de energías para el cual no existen estados de volumen [Brihuega 2004].

2.3 ErSi₂. Monocapa metálica discontinua: limitación al transporte electrónico

Cuando se disminuye la cantidad de Er depositada sobre el Si(111), llega un punto en el cual ($\theta < 0.5$ ML) la monocapa metálica deja de ser continua y se obtienen islas metálicas bidimensionales aisladas las unas de las otras. Entonces, los electrones de la superficie, que antes podían moverse libremente a lo largo de la misma dentro de la capa metálica bidimensional continua, dejan de poder hacerlo. Para estos recubrimientos el sistema será el formado por nanoislas metálicas 2D situadas en la superficie de un sustrato semiconductor. Gracias a este escenario, vamos a poder estudiar el transporte de cargas (tanto electrones como huecos) en la superficie de un semiconductor que, dentro de las propiedades electrónicas de los mismos, es uno de los temas que a pesar de su importancia presenta significativas lagunas en cuanto a su comprensión. Una de las cuestiones abiertas es la posibilidad de que los estados de superficie situados en el gap del semiconductor puedan o no transportar corriente [Hasegawa 2000]. Este tipo de sistemas brinda la oportunidad de estudiar los mecanismos fundamentales del transporte electrónico en dos dimensiones, ya que pueden ser estudiados mediante diversas técnicas sensibles a los estados superficiales entre las que se encuentra la microscopía y/o espectroscopía túnel. El problema es que la medición de la conductividad superficial es bastante complicada, a pesar de lo cual en los últimos años se ha progresado de manera significativa [Uchihashi 2002, Tanikawa 2003, Tanikawa 2004]. Además, existen estudios de STM/STS recientes realizados en la superficie limpia de algunos semiconductores en los que se ha observado la aparición de diversos fenómenos debidos a efectos de acumulación de portadores [Heike 1998, Ramachandran 1999, Mitsui 2000, Dujardin 2002, Ono 2003, Feenstra 2004, Feenstra 2005]. Básicamente el problema es el siguiente: cuando se inyectan cargas (electrones o huecos) mediante la punta del STM en los estados de superficie localizados dentro del gap del semiconductor, éstos tienen que ser transportadas hasta alcanzar el contacto de la muestra (que suele estar localizado en la parte trasera de la misma). Generalmente las cargas tienen que superar directamente la barrera de energía necesaria para alcanzar los estados de volumen y de ahí pasar al contacto de la muestra. A baja temperatura este proceso puede no ser tan efectivo, por lo que se puede producir la acumulación de carga local en la superficie. También puede ocurrir que las cargas sean transportadas lejos de la región de túnel mediante transporte superficial. La eficacia de este canal va a depender de las

propiedades de transporte de las bandas de los estados de superficie. A pesar de que se han propuesto varios mecanismos para explicar estos efectos de acumulación de carga observados en las superficies de algunos semiconductores, hasta ahora no se ha alcanzado un consenso general.

En esta sección mostraré los resultados que hemos obtenido a este respecto. El sistema que hemos usado es el formado por islas metálicas bidimensionales de siliciuro de erbio, desconectadas las unas de las otras, crecidas en una superficie de Si(111). El tamaño y separación de las islas es del orden de unos pocos nanómetros. Veremos que estas islas presentan rasgos espectroscópicos característicos de las capas conectadas de ErSi_2 , como las ondas estacionarias debidas al confinamiento lateral o el pico que marca el tope de la banda del estado de superficie en los espectros de túnel. Sin embargo, observaremos que a baja temperatura la posición (en energías) de estas estructuras va a depender de las condiciones de túnel a las cuáles se hayan obtenido. Hemos considerado varios mecanismos que podrían causar este fenómeno tales como la interacción electrostática punta-muestra, resistividad del sustrato y transporte de cargas, tanto paralelo como perpendicular a la superficie, en la región de la intercara. A partir del análisis realizado, proponemos que el transporte de cargas paralelo a la superficie juega un papel fundamental a baja temperatura.

2.3.1 Detalles experimentales

Las islas de siliciuro de erbio 2D se obtienen siguiendo el mismo método de preparación que para la capa conectada de ErSi_2 , pero depositando menos de 0.5 ML de Er (típicamente 0.3 ML). Hemos usado dos tipos distintos de Si(111) como sustrato. Uno era Si(111) de tipo-p muy dopado (con boro) con una resistividad a temperatura ambiente de $15\text{-}17 \cdot 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ (lo que corresponde a un nivel de dopaje de $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [Sze 1981]). El otro era de tipo-n, moderadamente dopado (con fósforo) cuya resistividad a RT era $0.8\text{-}1.0 \Omega\cdot\text{cm}$ (que corresponde a un nivel de dopaje de $5.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [Sze 1981]). El tener dos tipos y niveles de dopaje distintos nos va a ayudar a la hora de entender los posibles mecanismos de transferencia de carga en la muestra. El tipo de dopaje (p ó n) va a fijar la dirección de la curvatura de las bandas (hacia abajo o hacia arriba) en la región espacial de carga para una posición dada del nivel de Fermi en el gap del semiconductor. Por otro lado, el nivel de dopaje determinará la anchura de esta capa de agotamiento (*depletion layer*). En nuestro sistema el nivel de Fermi está fijado más

cerca del mínimo de la banda de conducción que del máximo de la banda de valencia [Vandre 1999], lo que va a hacer que la curvatura de bandas sea mayor para el silicio de tipo-p que para el de tipo-n.

Hemos vuelto a usar los efectos de confinamiento para estudiar la estructura electrónica tanto por encima como por debajo del nivel de Fermi así como para ver la dependencia con el voltaje de los fenómenos observados. Nuevamente hemos recurrido a los CITS y a las curvas I-V como técnicas de medida espectroscópicas. Para estudiar la influencia de la temperatura los experimentos han sido realizados tanto a temperatura ambiente como a 40 K. Por último, también se ha examinado la posible presencia de estos fenómenos en las capas de Er conectadas.

2.3.2 Resultados obtenidos mediante STM/STS: desplazamiento de las estructuras espectroscópicas al aumentar la corriente inyectada

En la figura 2.22 se puede observar el aspecto típico de las muestras para recubrimientos menores de 0.5 ML de Er. Las figuras 2.22a y 2.22c son imágenes a gran escala de muestras crecidas sobre un sustrato de tipo p y n respectivamente. Al igual que en el caso de la capa continua, se tienen zonas planas que corresponden a regiones de ErSi₂, pero en este caso las regiones de ErSi₂ forman islas desconectadas las unas de las otras. Entre estas islas de siliciuro de erbio existe silicio que, a recubrimientos cercanos a 0.5 ML de Er, está bastante desordenado (Figs. 2.22a, 2.22b), mientras que a recubrimientos menores se encuentra mucho mejor reconstruido (a pesar de lo cual puede seguir apreciándose cierto desorden). También se puede observar la existencia de pequeñas regiones con fases parásitas [Wetzel 1997]. El tamaño de las islas bidimensionales va desde unos pocos nanómetros hasta 20-30 nm de lado y frecuentemente se encuentran rodeadas por un borde negro que se observa a ambas polaridades.

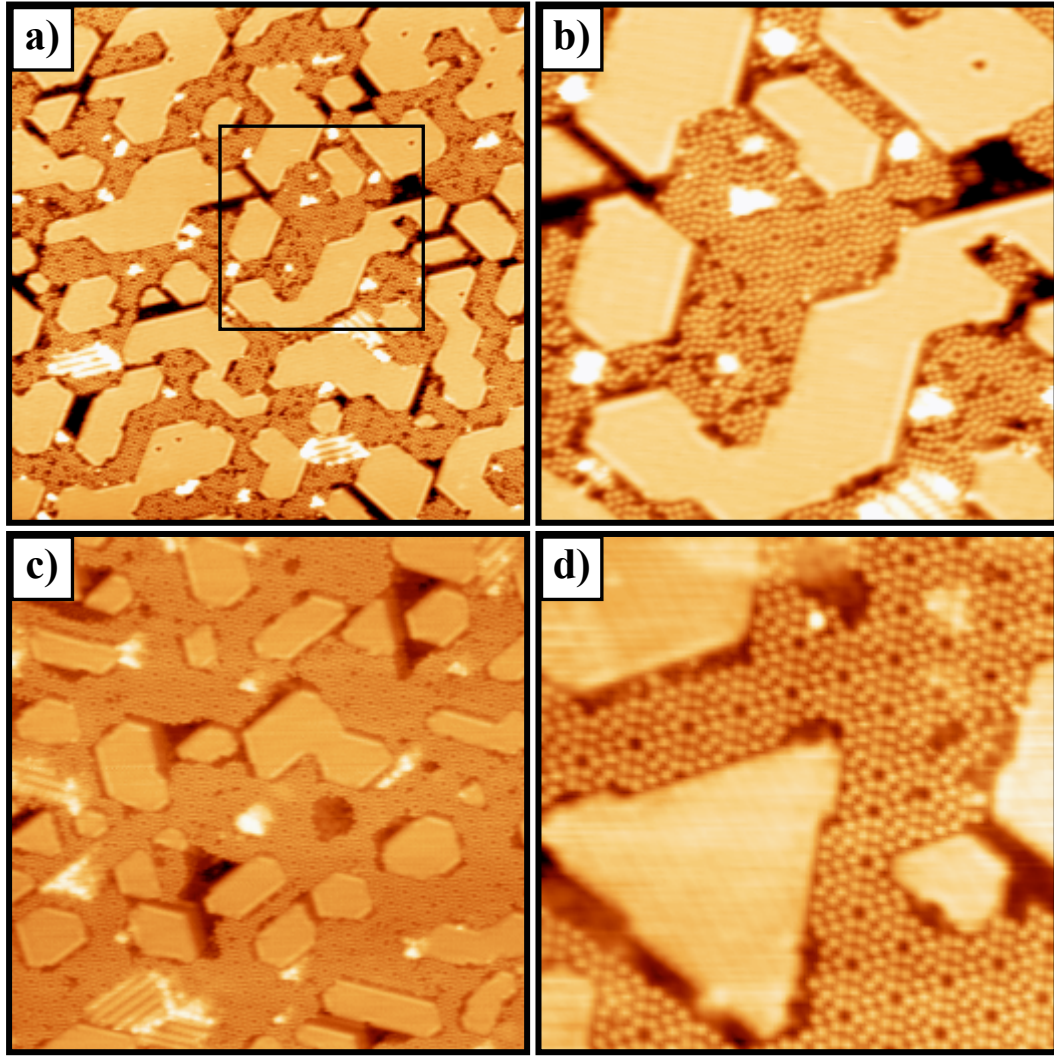


Figura 2.22. Imágenes de STM a 40K que muestran la morfología general del ErSi_2 para recubrimientos menores de 0.5 ML. Las islas 2D son las regiones planas y brillantes y entre ellas se pueden ver regiones de Si mejor (c, d) o peor (a, b) reconstruidas, además de alguna fase parásita. (a) Imagen de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ que corresponde a un recubrimiento de 0.4 ML de Er sobre un sustrato de tipo p y medida a $V_m = +1.0 \text{ V}$; $I_t = 0.2 \text{ nA}$. (b) zoom del área recuadrada en (a); tamaño $40 \times 40 \text{ nm}^2$. (c), (d) $\approx 0.25 \text{ ML}$ de Er sobre un sustrato de tipo-n. (c) $75 \times 75 \text{ nm}^2$; $V_m = +1.5 \text{ V}$; $I_t = 0.5 \text{ nA}$, (d) $25 \times 25 \text{ nm}^2$; $V_m = 1.75 \text{ V}$; $I_t = 0.5 \text{ nA}$.

Al realizar espectroscopía túnel a baja temperatura ($\approx 40 \text{ K}$) sobre estas islas desconectadas de ErSi_2 , encontramos que la forma de los espectros depende de las condiciones túnel a las cuales fueron obtenidos. Esto puede verse en el ejemplo de la figura 2.23, que muestra una isla desconectada de ErSi_2 (Fig. 2.23a) en la cual se han obtenido tres espectros de túnel adquiridos a distintas distancias punta-muestra (Fig. 2.23b). La variación de esta distancia viene dada por la corriente de túnel de estabilización (0.5, 1.0 y 2.0 nA) ya que todos ellos fueron adquiridos con el mismo voltaje de estabilización (-1.5 V). Al contrario que en las capas conectadas, donde no se aprecia ninguna dependencia para las distintas condiciones de estabilización, en la figura 2.23b se observa un desplazamiento del tope de la banda en el siliciuro

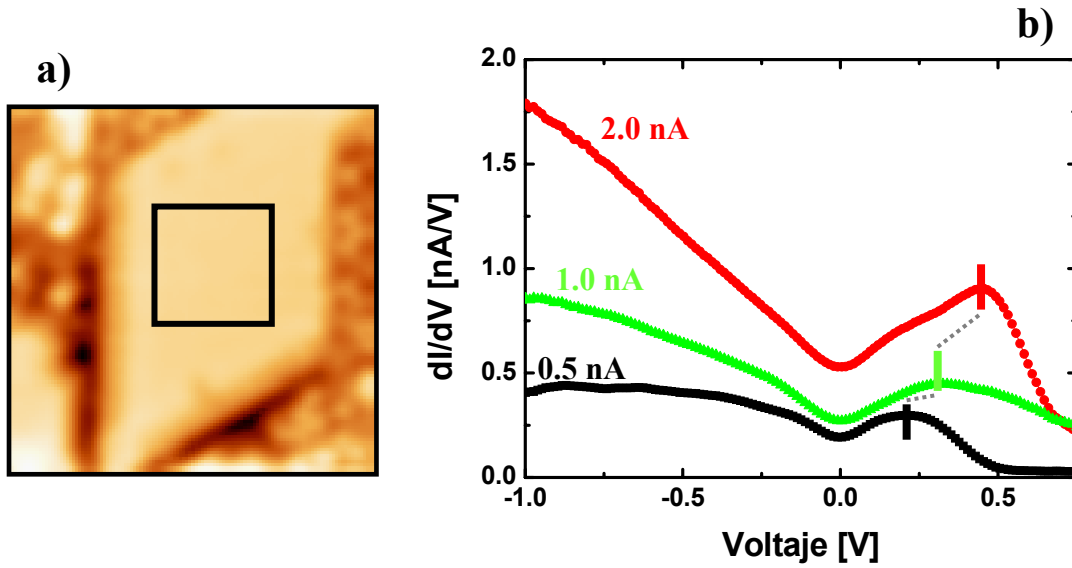


Figura 2.23. (a) Imagen de STM de una isla desconectada de ErSi₂; tamaño 14 x 14 nm²; $V_m = -1.5$ V. (b) Curvas dI/dV vs V promediadas en el rectángulo marcado en (a) y adquiridas con el mismo voltaje de estabilización ($V_m = -1.5$ V) pero distinta corriente de estabilización (indicada en la gráfica). Temperatura de la muestra 40 K.

bidimensional. Este desplazamiento es del orden de unos 250 mV cuando se cambia la corriente de estabilización desde 0.5 a 2.0 nA.

Con el fin de averiguar si este efecto ocurre a ambas polaridades, se han analizado islas como la que se muestra en la figura 2.24a. En la figura 2.24b muestro cuatro espectros de túnel medidos en el centro de la isla triangular de la figura 2.24a (marcado con un punto negro). El sustrato es de tipo-p. Los espectros fueron medidos a tres distancias punta-muestra diferentes y como todos ellos fueron adquiridos al mismo voltaje de muestra (-1.5 V), la variación de esta distancia depende exclusivamente de la corriente túnel a la cual fueron adquiridos (0.5 nA, 1.0 nA y 2.0 nA en el presente caso). Mediante la realización de medidas de curvas $I(z)$ se determinó que estas variaciones de la corriente corresponden a cambios en la distancia punta-muestra menores de 1 Å (lo que es consistente con una altura aparente de la barrera túnel de unos 3 eV). El espectro de 2.0 nA se adquirió varias veces para comprobar la reproducibilidad de las medidas. Como puede verse, no hay ninguna diferencia entre los espectros medidos a la misma corriente, lo que excluye que las diferencias que se observan entre los espectros adquiridos a distintas corrientes sean debidas a cambios de punta (el primer y último espectro están medidos a la misma corriente de 2.0 nA). La estructura etiquetada como B en la figura 2.24b indica el tope de la banda. Como puede apreciarse la posición de esta estructura varía al cambiar la corriente de túnel desde 0.5 a 2.0 nA, llegando a existir un desplazamiento de unos 250 mV hacia voltajes más altos. Nuevamente

detectamos el desplazamiento de una estructura espectroscópica a potenciales de muestra positivos, pero también vamos a encontrar un efecto similar al trabajar con voltajes negativos. Para poder observar esto vamos a volver a usar los efectos de confinamiento electrónico que dan lugar a modulaciones en la densidad local de estados de la superficie (como para la capa de Er conectada). En una nanoestructura con una forma aproximadamente triangular, como es el caso de la isla de la figura 2.24a, las imágenes de conductancia (dI/dV) muestran la aparición de ondas estacionarias cuyo patrón se vuelve más complejo según va decreciendo el voltaje de muestra, lo que concuerda con nuestro estado de superficie de electrones casi-libres con dispersión negativa. En las figuras 2.24c-2.24e muestro algunas imágenes de conductancia extraídas de tres CITS adquiridos a distintas distancias punta-muestra. Sin entrar en detalles, estas imágenes reflejan el módulo al cuadrado de la función de onda de los autoestados existentes en el triángulo (la función de onda tiene una forma bastante compleja y está resuelta analíticamente [Krishnamurthy 1982]). Cuando se realiza un espectro en el centro del triángulo (figura 2.24b) aparecen una serie de máximos y mínimos en la posición de las correspondientes autoenergías. Si ahora nos fijamos en la estructura que hemos etiquetado como A en las figuras 2.24b-2.24e, que se encuentra localizada a voltajes de muestra negativos, podemos ver como también se desplaza según incrementamos la corriente de túnel, aunque en este caso lo hace hacia voltajes menores.

En las cinco imágenes de conductancia, extraídas de un CITS medido con unas condiciones de estabilización de: voltaje de muestra -1.5 V y corriente túnel 0.5 nA, de la figura 2.24c, se pueden apreciar distintos patrones electrónicos que dependen del voltaje de muestra. En las figuras 2.24d y 2.24e muestro los mismos patrones electrónicos, pero extraídos de dos CITS adquiridos con corrientes de túnel de estabilización diferentes (1.0 y 2.0 nA respectivamente). Según incrementamos la corriente de estabilización es necesario ir a voltajes mayores (en valor absoluto) para poder observar los mismos patrones electrónicos (salvo en las medidas al nivel de Fermi). Además, el desplazamiento en energías de estos patrones electrónicos parece ser del mismo orden de magnitud a ambas polaridades (ver, por ejemplo, los patrones etiquetados como A y B). Como para un determinado patrón la diferencia de voltaje entre la punta y la muestra debería ser la misma independientemente de los parámetros de adquisición, el desplazamiento observado implica que parte del voltaje aplicado a la muestra decae en algún lugar entre la superficie y el contacto de la muestra.

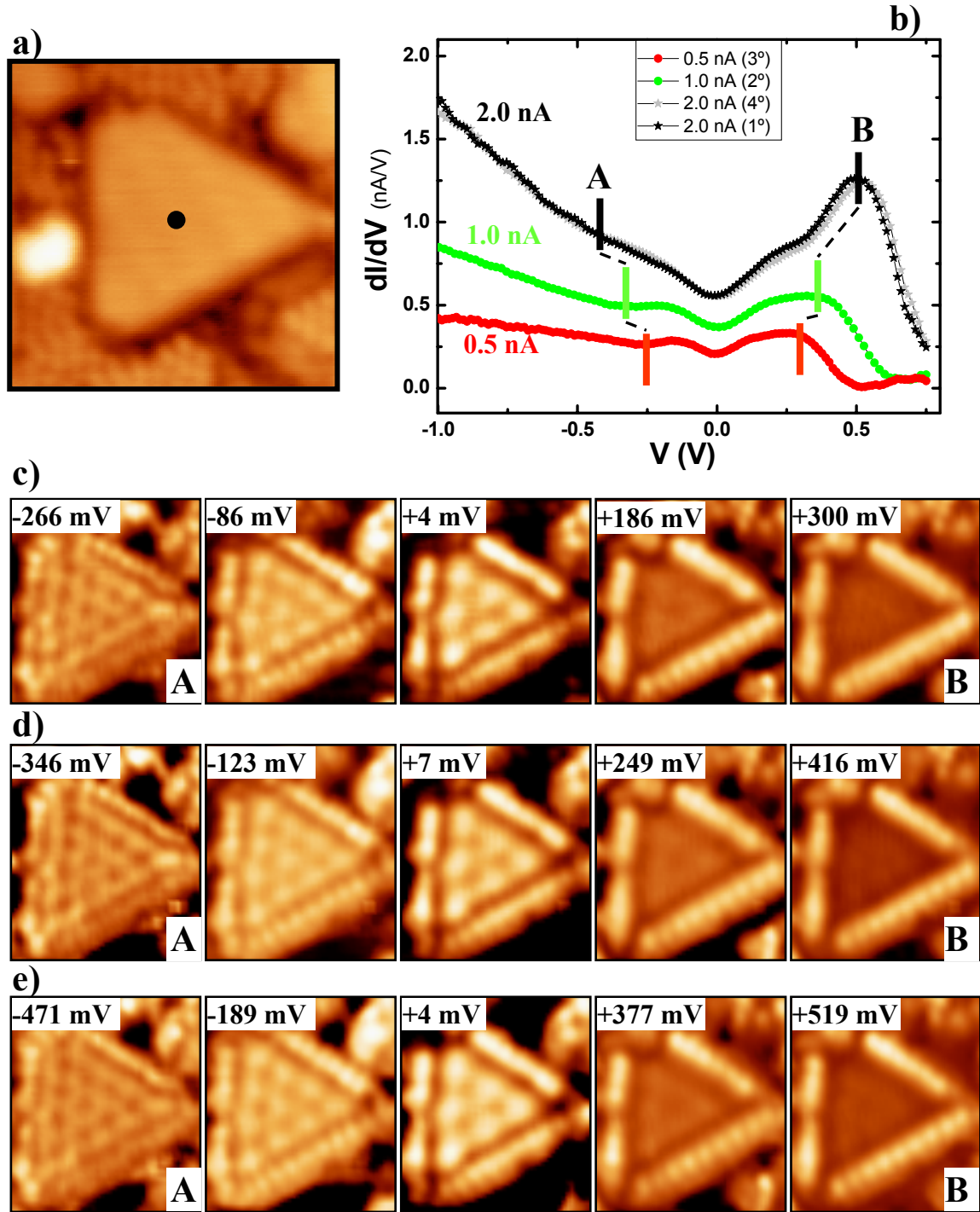


Figura 2.24. (a) Imagen de STM que muestra la topografía de una isla triangular de ErSi₂. Tamaño $12 \times 12 \text{ nm}^2$; $V_m = -1.5 \text{ V}$. El punto marca el centro del triángulo. (b) Espectros realizados en el centro del triángulo de (a) a distintas corrientes de estabilización ($V_m = -1.5 \text{ V}$ para todos). La etiqueta B indica el tope de la banda y A marca un determinado patrón electrónico del triángulo. (c), (d) y (e) Imágenes de conductancia extraídas de tres CITS adquiridos con distintas corrientes de estabilización: 0.5 nA (c), 1.0 nA (d), 2.0 nA (e); $V_m = -1.5 \text{ V}$ para todos. Estas imágenes de conductancia muestran exactamente los mismos cinco patrones electrónicos que, para las distintas condiciones de estabilización, tienen lugar a distintas energías. En particular, los patrones etiquetados como A y B se corresponden con las estructuras etiquetadas del mismo modo en los espectros de (b).

En la figura 2.25 se puede observar este efecto de una forma mas cuantitativa. En la figura 2.25a he representado el voltaje aparente de los diferentes patrones

electrónicos que aparecen en las imágenes de conductancia adquiridas en el del triángulo de la figura 2.24a en función de la corriente inyectada (no hay que confundir corriente inyectada con corriente de estabilización; la corriente inyectada es la corriente medida en nuestras curvas $I(V)$ para un determinado valor de V , en nuestro caso el valor de V al cual se observa cada una de las diferentes estructuras). De este modo, dado que la diferencia de voltaje entre la punta y la muestra tiene que ser la misma para un determinado patrón, la corriente inyectada es también una medida de la distancia punta-muestra [Feenstra 2004] y los puntos obtenidos de espectros con distinto voltaje de estabilización caerán dentro de la misma curva. Por tanto, el uso de esta corriente inyectada como variable en lugar de la corriente de estabilización nos va a permitir comparar, de forma directa, los datos de diferentes curvas $I(V)$ adquiridas usando diferentes voltajes de estabilización (en este caso -1.5 y -2.5 V). De nuevo podemos observar que el desplazamiento de las diferentes estructuras espectroscópicas no depende apreciablemente de la polaridad (en este análisis sólo vamos a considerar órdenes de magnitud de estos desplazamientos, así que no pretendemos analizar los efectos muy finos). Estos efectos ocurren de igual manera cuando el sustrato es de tipo-n. En la figura 2.25b muestro el desplazamiento algunos de los patrones electrónicos que aparecen en una isla de forma aproximadamente rectangular crecida sobre un sustrato de tipo-n. Nuevamente se observa que el desplazamiento no parece depender de la polaridad a la cual se esté trabajando.

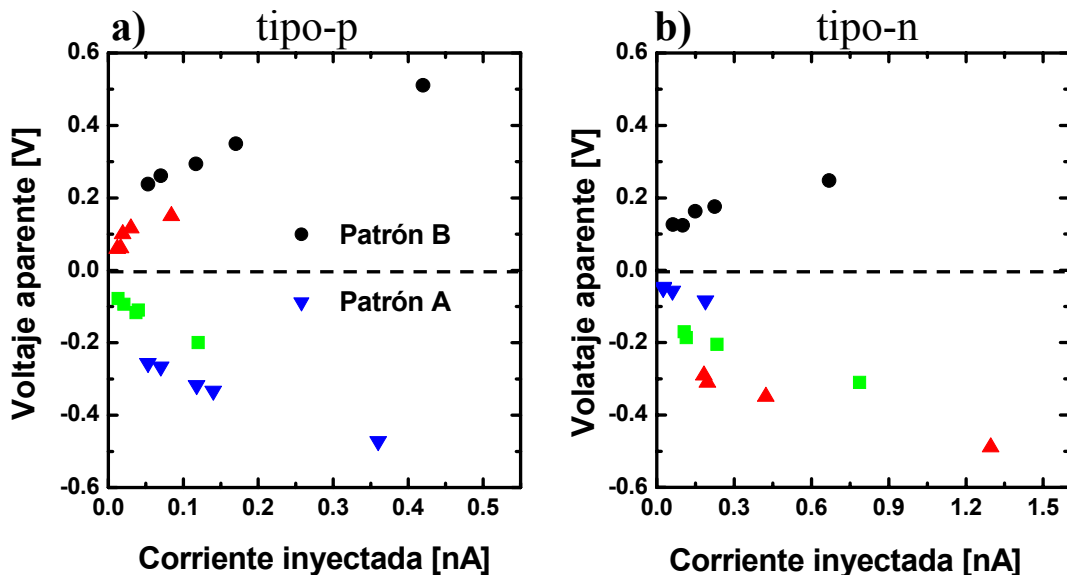


Figura 2.25. Evolución del voltaje aparente de diferentes patrones electrónicos, situados a ambas polaridades, en función de la corriente inyectada. (a) Datos adquiridos a 40 K en un sustrato de tipo-p, en particular en el triángulo de la figura 2.24 (A y B se refieren a los patrones etiquetados en 2.24 de igual manera). (b) Datos adquiridos a 40 K en una isla rectangular crecida sobre un sustrato de tipo-n.

Con el fin de tener más estadística se usó la posición del tope de la banda, ya que ésta se obtiene de forma más sencilla que los patrones electrónicos que aparecen debido a los efectos de confinamiento. En particular, no hace falta realizar un CITS ni es necesario que las islas donde se realizan las medidas tengan una forma bien definida. En la figura 2.26 muestro la posición del tope de la banda en función de la corriente inyectada para cuatro tipos de muestra. Vamos a tener dos dopajes distintos y para cada dopaje dos recubrimientos diferentes. De los datos obtenidos parece deducirse que la evolución de la posición del tope de la banda no depende de forma sistemática del tipo de dopaje (n ó p) del sustrato, ya que los datos para la muestra de tipo-n (símbolos rellenos) están a ambos lados de los datos obtenidos para la muestra de tipo-p muy dopada (símbolos huecos). La razón por la cual la extrapolación de la posición del tope de la banda para corriente inyectada cero no parece coincidir para las distintas medidas, no está del todo clara. Puede tener un origen intrínseco, o bien estar relacionada con el uso de diferentes puntas que, por lo tanto, puedan tener distinta configuración electrónica y geométrica. En este análisis nos vamos a centrar sólo en el desplazamiento del tope de la banda en función de la corriente inyectada, el cual se observa siempre en las islas desconectadas independientemente de la estructura de la punta.

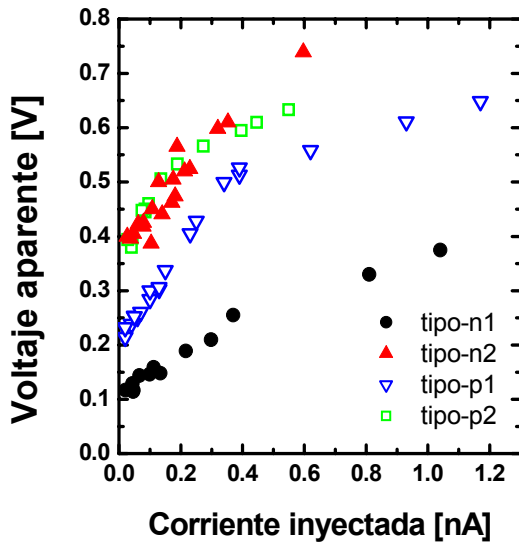


Figura 2.26. Voltaje aparente del tope de la banda del estado de superficie en función de la corriente inyectada para cuatro muestras distintas (dos muestras con dopaje de tipo-p y dos con dopaje de tipo-n). Temperatura de la muestra 40 K.

Para finalizar con la exposición de los resultados, querría resaltar otras observaciones que se han realizado. Hasta ahora todos los resultados mostrados fueron obtenidos a baja temperatura. Cuando se realizan estos mismos experimentos a temperatura ambiente no se observa ningún desplazamiento al aumentar la corriente inyectada. Además, la ausencia de este desplazamiento a temperatura ambiente ocurre tanto en muestras de tipo-n como de tipo-p. A baja temperatura el tamaño de las islas sólo modifica débilmente el desplazamiento del tope de la banda. Existe una diferencia

sistemática desplazándose un poco más en las islas de menor tamaño, pero esta diferencia es pequeña en comparación con el desplazamiento total. Esto puede verse en la figura 2.27 donde, en los espectros medidos en dos islas cuyo área difiere más de un factor diez, para una misma corriente inyectada la diferencia en la posición del tope de la banda es siempre menor que 50mV. Por tanto, aquí no entraremos a discutir este punto.

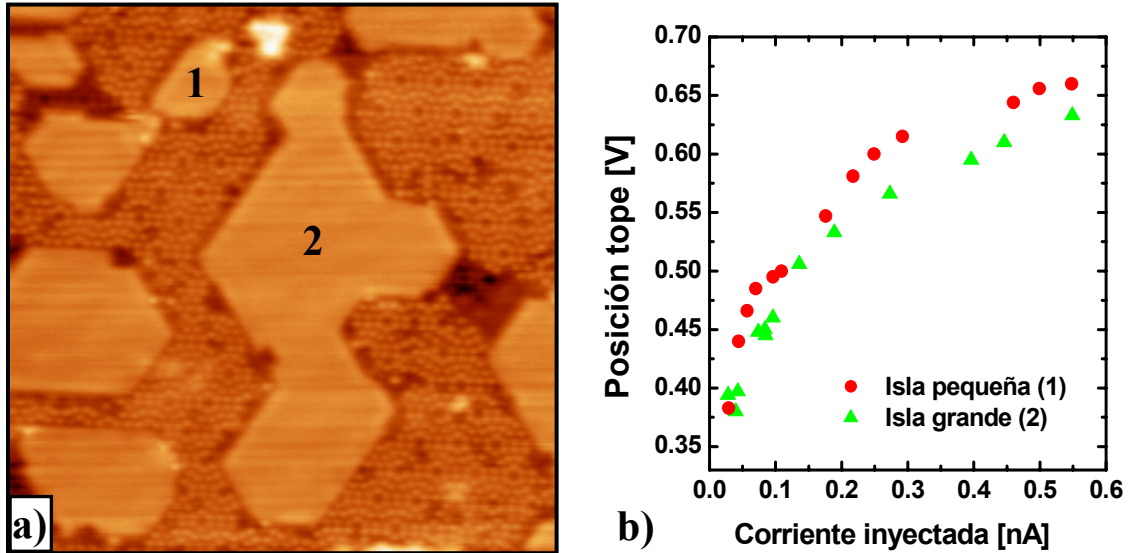


Figura 2.27. (a) Imagen de $40 \times 40 \text{ nm}^2$ y corriente de túnel $I_t = 0.2 \text{ nA}$, en la que se señalan dos islas de distinto tamaño (1 y 2). (b) Posición (voltaje aparente) del tope de la banda del estado de superficie en función de la corriente inyectada para las dos islas de distinto tamaño (1 y 2). Temperatura de la muestra 40 K , $V_m = 1.5 \text{ V}$.

Otro hecho relevante es la ausencia de este desplazamiento en la posición del tope de la banda (y del resto de estructuras espectroscópicas) al variar la corriente inyectada en los experimentos realizados a baja temperatura para las capas conectadas de Er como las estudiadas en la sección anterior (esto es cierto tanto para muestras de tipo-p como de tipo-n). Este hecho indica que la naturaleza discontinua de la muestra es esencial para entender el efecto que observamos. Finalmente, también vemos un desplazamiento en los espectros medidos en los restos de Si que rodean las islas de siliciuro 2D, aunque dado el desorden que suele presentar este silicio, así como las diferentes reconstrucciones que encontramos, no hemos realizado un estudio sistemático de estas zonas de Si.

En resumen, hemos observado que a baja temperatura la posición de las estructuras espectroscópicas existentes en las islas desconectadas de siliciuro 2D varía en función de la corriente inyectada. Esto indica que sólo parte del voltaje aplicado decae entre la punta y la muestra. Este efecto no parece depender mucho del tipo de

dopaje del sustrato (n ó p+) y, además, aparece tanto a voltajes positivos como negativos con un orden de magnitud similar. A temperatura ambiente no se observa este efecto. Para terminar, el desplazamiento sólo varía ligeramente con el tamaño de las islas y no existe en las capas conectadas.

En el siguiente apartado discutiré el posible origen de este fenómeno y se propondrá una explicación del mismo en términos del transporte paralelo a la superficie.

2.3.3 Discusión de los resultados

El desplazamiento de las estructuras espectroscópicas al disminuir la distancia punta-muestra puede deberse a diversos mecanismos. En este apartado voy a considerar posibles causas que darían lugar a este efecto, en particular discutiré la interacción electrostática punta-muestra, el efecto de la resistencia de propagación (*spreading resistance*) y la transferencia de carga a través de la región espacial de carga. Finalmente consideraré la limitación al transporte de portadores en la dirección paralela a la superficie.

2.3.3.1 Interacción electrostática punta-muestra

Empezaré considerando la curvatura de bandas inducida por la punta. Este efecto no involucra transporte electrónico, con lo que se trata de un fenómeno puramente electrostático que consiste en que parte del campo eléctrico producido por la punta penetra en el semiconductor. Como consecuencia, parte del voltaje de muestra decae dentro del sustrato en la región próxima a la superficie (modificándose la región espacial de carga). Esto puede dar lugar a un efecto muy similar al que observamos, es decir, produce una variación de la posición aparente de las estructuras espectroscópicas que se desplazarían hacia voltajes mayores (en valor absoluto). Este fenómeno ha sido analizado de forma cuantitativa en superficies semiconductoras y se ha visto que el desplazamiento depende fuertemente del nivel del dopaje [Feenstra 1994, 2003, Feenstra 2004], con lo que debería ser mucho menor para nuestras muestras crecidas sobre Si de tipo-p muy dopadas, que para las crecidas sobre Si de tipo-n mucho menos dopadas. Como nosotros observamos un comportamiento muy similar para ambos niveles de dopaje, pensamos que la curvatura de bandas inducida por la punta no es la principal causa del desplazamiento observado. Hay más razones que apoyan este argumento. En primer lugar, el desplazamiento de las estructuras espectroscópicas en función de la

distancia punta-muestra (d) es mucho mayor de lo que uno esperaría para la curvatura de bandas inducida por la punta. Para las corrientes experimentales que hemos utilizado d cambia como máximo $1.5 \text{ \AA}$ (d lo obtenemos mediante curvas $I(z)$) con lo que, siguiendo las referencias [Feenstra 2003, Feenstra 2004], para nuestras muestras muy dopadas el desplazamiento causado por la influencia de la curvatura de las bandas inducida por la punta debería ser bastante pequeño en comparación al observado en nuestros experimentos. También hay que considerar el hecho de que tanto la superficie de Si(111)-(7x7) como la capa de siliciuro de erbio tienen una alta densidad de estados cerca del nivel de Fermi, lo que provoca que éste esté fuertemente anclado en la superficie, con lo que prácticamente no existiría curvatura de las bandas inducida por la punta. Esto ha sido previamente demostrado para la superficie de Si(111)-(7x7) [McEllistrem 1993] y, dado que en las capas conectadas de ErSi_2 no se observó ningún desplazamiento en las estructuras espectroscópicas producido por la variación de d , también resulta ser cierto para la capa de ErSi_2 . Todo esto nos hace concluir que la curvatura de bandas inducida por la punta no es suficiente para explicar nuestros resultados.

2.3.3.2 Transporte de cargas en la dirección perpendicular a la superficie

Dado que los efectos electrostáticos no pueden explicar satisfactoriamente el desplazamiento que observamos, voy a considerar también el transporte de cargas entre la punta del microscopio y la parte trasera de la muestra (donde hay localizado un contacto). Para ir de la punta al contacto de la muestra (y viceversa) los electrones tienen que hacer túnel desde la punta a los estados de superficie existentes en las islas de siliciuro de erbio (que están localizados dentro del gap del Si). Una vez allí tienen que pasar a los estados de volumen situados en las cercanías de la superficie desde donde tendrán que trasladarse, a través del volumen, hasta alcanzar el contacto de muestra (dependiendo de la polaridad a la que trabajemos el camino puede ser el inverso).

Debido a la resistencia de propagación del sustrato, el transporte de portadores a través del volumen puede producir una caída de potencial. Esta caída de potencial debería ser más importante cuando disminuye la temperatura, ya que la densidad de portadores disminuye apreciablemente para el caso de semiconductores moderadamente dopados [Sze 1981]. Aún así, en nuestras muestras de Si de tipo-p muy dopadas la resistividad sólo se incrementaría en un factor ≈ 2 al cambiar la temperatura desde 300 K a 4 K (ver figura 2.28), lo que hace suponer que la caída de potencial en el volumen

no debería ser muy distinta al cambiar la temperatura entre 300 K y 40 K. Además, la caída de potencial tendría que ser mucho menor que la existente en la muestra de tipo-n menos dopada para cualquier temperatura. A baja temperatura (40 K) observamos unos desplazamientos similares del tope de la banda para ambos tipos de dopaje y, sin embargo, a temperatura ambiente no se observa este efecto en ninguno de los dos tipos de muestra. Por tanto, también podemos descartar que la resistencia de propagación del volumen sea la causante de los desplazamientos que observamos a baja temperatura.

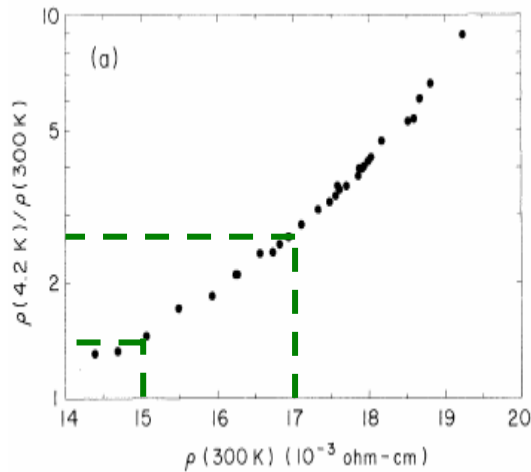


Figura 2.28. Figura adaptada de [Dai 1991] en la cual se puede ver que para dopajes del orden de los de la muestra de tipo-p+ aquí utilizada el cociente $\rho(4.2K)/\rho(300K)$ es del orden de dos.

Más complejo es el estudio de cómo la carga inyectada por el STM puede transportarse lejos del punto donde se produce el proceso de túnel. Es posible que exista dificultad a la hora de evacuar la carga desde una isla desconectada debido a la limitada movilidad de los portadores en la región superficial o a las barreras energéticas de la intercara. Estos posibles canales de escape de la carga pueden ser vistos como una resistencia R cuyo valor representa la limitación al movimiento electrónico desde las islas 2D hasta los estados del volumen. En este sencillo modelo la corriente inyectada por la punta (I_i) del STM en la isla tendría que abandonar la misma atravesando esta resistencia R , lo que provocaría una caída de potencial $V' = I_i \cdot R$. Si este valor de R , que puede depender de la corriente, fuera suficientemente grande ($\sim G\Omega$), existiría una importante caída de voltaje para corrientes del orden de las usadas en el experimento ($I_i = 0.1 \text{ nA} \Rightarrow V' \approx 100 \text{ mV}$). De este modo el voltaje aparente, es decir, la posición a la cual observaríamos las estructuras espectroscópicas de las islas de siliciuro 2D, diferiría del voltaje aplicado en un factor V' . Además, este desplazamiento de voltaje V' estaría directamente relacionado con la corriente inyectada que es justamente lo que observamos. El circuito más simple que representaría nuestra situación sería el circuito RC equivalente, donde la capacidad del sistema isla 2D-volumen silicio vendría dada

por la región espacial de carga bajo la isla. De esta forma la caída de voltaje V' daría lugar a un exceso de carga en la isla (en comparación con el caso $R = 0$ y por tanto $V' = 0$). Esto también puede verse como una acumulación de la carga inyectada dentro de la isla que genera la caída de voltaje V' necesaria para establecer una corriente estacionaria, igual a la corriente inyectada, que atraviese la zona resistiva. Recientemente tanto la acumulación de cargas inyectadas [Ono 2003, Feenstra 2004] como la limitación del transporte electrónico [Heike 1998, Ramachandran 1999, Mitsui 2000, Dujardin 2002, Feenstra 2004] en las cercanías de la superficie han sido empleadas para explicar distintos experimentos de STM realizados sobre superficies semiconductoras. A la hora de explicar el posible origen de R hay que tener en cuenta las posibles vías que tienen las cargas para abandonar las islas 2D. Las cargas inyectadas tienen esencialmente dos formas de abandonar las islas, o bien atravesando la región espacial de carga situada bajo la superficie (transporte perpendicular), o bien desplazándose a lo largo de la misma (transporte paralelo a la superficie). Empezaré discutiendo la posibilidad de que el efecto que observamos sea debido al transporte perpendicular.

En nuestro sistema, las cargas que se inyectan mediante el STM se encuentran deslocalizadas en toda la isla (por eso es posible observar las ondas estacionarias). Para que exista transporte perpendicular a la superficie los electrones (o huecos) tienen que atravesar la barrera de potencial creada en la superficie por la región espacial de carga. Dado que este problema se asemeja bastante al del transporte a través de una unión Schottky, vamos a usar esta analogía para abordar la discusión del transporte en la dirección perpendicular a la superficie. En nuestro caso el voltaje de la unión será V' mientras que R y C serán la resistencia y capacidad de la unión respectivamente (que dependerán del voltaje). Para que exista el transporte perpendicular existen dos procesos fundamentales: las cargas pueden, o bien superar la barrera Schottky por emisión termoiónica, o bien atravesarla haciendo túnel a través de ella. La altura de la barrera dependerá de la polaridad a la cual trabajemos. Por tanto, si el transporte estuviese dominado por la emisión termoiónica, la eficiencia del proceso debería depender manifiestamente de la polaridad para un tipo de dopaje dado y, para una determinada polaridad debería depender del tipo de dopaje (n ó p). Además, como la anchura de la barrera está determinada por el nivel de dopaje del sustrato, para el proceso de túnel debería existir una importante dependencia con el nivel de dopaje del Si (en el caso de las muestras de tipo- p^+ la barrera sería mucho más estrecha y por lo tanto mucho más fácilmente atravesada). Experimentalmente, para un valor dado de la corriente túnel

inyectada, observamos desplazamientos de las estructuras espectroscópicas del mismo orden para ambas polaridades tanto en las muestras de tipo-n como en las de tipo-p⁺, lo que sugiere que en nuestro caso estos dos procesos (emisión fotoiónica y túnel) no están activos. Intentar ir más allá de estas simples consideraciones es bastante complicado ya que éste es un problema más complejo de lo que aquí se ha expuesto. En particular, deberíamos saber algo más acerca del valor de la barrera local para recubrimientos inferiores a la monocapa [Tung 1991] y, además, se ha mostrado la existencia de importantes desviaciones con respecto al modelo de los diodos convencionales para islas metálicas de tamaño nanométrico [Smit 2002] (en nuestro caso la poca dependencia del desplazamiento con el tamaño de las islas refuerza el argumento de que el transporte perpendicular no parece ser el proceso dominante).

2.3.3.3 Transporte de cargas en la dirección paralela a la superficie

Llegados a este punto queda por considerar la posibilidad de que la resistencia R se deba a la limitación del transporte de cargas en la dirección paralela a la superficie. Cuando la capa de silicio 2D está conectada, no se aprecia ningún cambio en los espectros de túnel al aumentar la corriente (incluso a baja temperatura). Esto indica que dentro de la capa metálica las cargas pueden moverse con facilidad en la dirección paralela. Las dificultades (en este caso la resistencia R) surgirían cuando se interrumpe este camino de fácil difusión y las cargas necesitan abandonar la capa metálica para poder seguir difundiendo de forma paralela a la superficie. Esto estaría de acuerdo con la escasa dependencia con el tamaño de isla, ya que la resistencia vendría principalmente determinada por el entorno que rodea la isla. De hecho, lo que se observa es que para islas vecinas el desplazamiento de los picos es muy similar mientras que entre distintas muestras (y por tanto distintos entornos) hay mucha más variación. Paralelamente a la superficie la conducción puede tener lugar en el plano superficial o a través de la región espacial de carga que existe justo por debajo [Uchihashi 2002, Tanikawa 2003, Tanikawa 2004]. Trabajos recientes han demostrado que esta última contribución puede verse reducida de forma notable a baja temperatura [Uchihashi 2002, Tanikawa 2003, Tanikawa 2004] y, mediante medidas directas de transporte superficial, se ha observado que la conductividad total de la superficie Si(111)-(7x7) también decrece al disminuir la temperatura [Tanikawa 2003]. En cualquier caso, una simple inspección visual de nuestras muestras hace que no sea sorprendente el hecho de que el transporte superficial esté limitado ya que, como se puede ver en la Figura 2.22, las islas de ErSi₂ están

parcialmente rodeadas por una especie de “foso” y separadas unas de otras por regiones de Si más o menos desordenadas. En la referencia [Heike 1998] se ha observado un efecto semejante al que aquí mostramos en la superficie de Si(111)-(7x7) cuando se traza en ella una “trinchera” aislante circular (en la referencia [Heike 1998] emplean el término trinchera para referirse a una modificación del sustrato inducida por el STM mediante la cual se crea una franja de origen desconocido cuya estructura electrónica presenta un gap). En los espectros realizados a temperatura ambiente en el Si situado en el interior del círculo se observó un desplazamiento de las estructuras espectroscópicas debido a la presencia de la “trinchera” que impedía el libre movimiento de los electrones a lo largo de la superficie (aunque en este caso sólo ocurre a una polaridad [Heike 1998]). En nuestras muestras van a unirse los efectos de una superficie defectuosa entre las islas metálicas y de una baja temperatura (40 K), con lo que uno esperaría la aparición de una importante resistencia R al movimiento de los portadores. Por tanto, aunque hay que reconocer que todavía quedan incógnitas en cuanto a los mecanismos exactos de migración de la carga (éstas están fuera del objetivo de un análisis de primer orden como el actual), vamos a atribuir a esta resistencia R , que limita el transporte de cargas en la dirección paralela a la superficie, la existencia del desplazamiento observado a baja temperatura en las estructuras electrónicas de nuestras nanoislas metálicas bidimensionales.

Conclusiones

Mediante microscopía de efecto túnel hemos estudiado la estructura electrónica de una monocapa metálica crecida sobre un sustrato semiconductor. Para realizar experimentalmente este sistema, que debería comportarse como un metal bidimensional genuino, hemos recurrido al siliciuro de erbio.

Trabajando con recubrimientos entre 0.6 ML y 1.0 ML se forma una monocapa metálica continua de ErSi_2 . Este sistema puede ser considerado como un metal 2D ideal.

- Hemos detectado un estado de superficie dispersivo en las cercanías del nivel de Fermi, en una ventana de energías para la cual no existen estados del sustrato.
- Este estado de superficie da lugar a efectos de confinamiento e interferencias cuánticas, de manera similar a los estados de tipo Shockley existentes en las superficies de los metales nobles.
- Analizando las modulaciones de la LDOS en función de la energía dentro de resonadores lineales, hemos sido capaces de obtener la relación de dispersión de este estado de superficie del ErSi_2 .
- Nuestros resultados de STM muestran un acuerdo excelente tanto con resultados previos de fotoemisión, como con nuestros cálculos de estructura de bandas de primeros principios. Además, demuestran que el estado de superficie que da lugar a las modulaciones de la LDOS en las imágenes de STM es la banda centrada en $\bar{\Gamma}$ que presenta dispersión negativa.
- Por tanto, hemos demostrado que es posible obtener, mediante STM, la estructura electrónica de un metal 2D crecido sobre un sustrato semiconductor.

Cuando el recubrimiento de Er empleado es menor que 0.5 ML, la monocapa metálica deja de ser continua y el sistema pasa a ser el formado por nanoislas metálicas 2D crecidas sobre un sustrato semiconductor.

- En estas nanoislas de ErSi_2 hemos observado nuevamente interferencias cuánticas y efectos de confinamiento.
- Al estudiar las propiedades electrónicas de estas islas, hemos detectado que a baja temperatura las estructuras espectroscópicas se desplazan en energías al disminuir la distancia punta-muestra.
- Hemos observado que la posición de estas estructuras espectroscópicas depende de la corriente inyectada con el STM, indicando que sólo parte del voltaje

aplicado decae entre la punta y la muestra. Este desplazamiento no depende fuertemente del tipo de dopaje empleado (n ó p+) y tanto a voltajes positivos como negativos tiene un orden de magnitud similar. El tamaño de las islas sólo varía ligeramente el desplazamiento. Este efecto no se observa en las capas de ErSi_2 conectadas. Tampoco aparece en las islas de ErSi_2 cuando los experimentos se realizan a temperatura ambiente.

- Todo este análisis sugiere que el efecto que observamos es debido a una limitación al transporte de cargas en la dirección paralela a la superficie que tiene lugar a baja temperatura.

Bibliografia

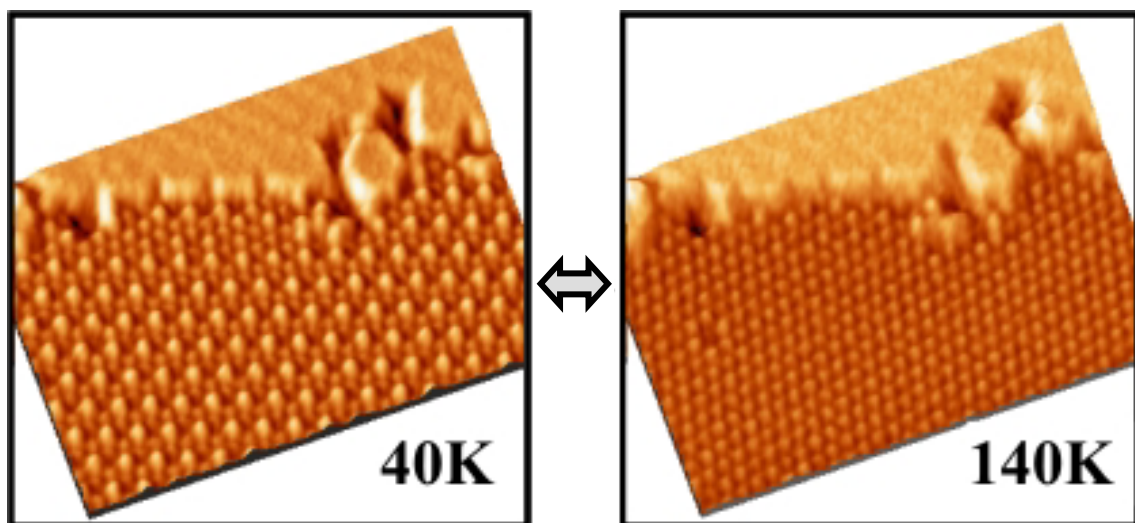
- [Arnaud d'Avitaya 1989] F. Arnaud d'Avitaya, A. Peris, J. C. Obelin, Y. Campidelli and J. A. Chroboczek, *Journal of Applied Physics* **54**, 2198 (1989).
- [Brihuega 2004] I. Brihuega, P. Mallet, L. Magaud, S. Pons, O. Custance, J. M. Gómez-Rodríguez and J. Y. Veuillen, *Physical Review B* **69**, 155407 (2004).
- [Burgi 1998] L. Burgi, O. Jeandupeux, A. Hirstein, H. Brune and K. Kern, *Physical Review Letters* **81**, 5370 (1998).
- [Burgi 1999] L. Burgi, O. Jeandupeux, H. Brune and K. Kern, *Physical Review Letters* **82**, 4516 (1999).
- [Crampin 2000] S. Crampin, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **109**, 51 (2000).
- [Crommie 1993a] M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler, *Science* **262**, 218 (1993a).
- [Crommie 1993b] M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler, *Nature* **363**, 524 (1993b).
- [Crommie 2000] M. F. Crommie, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **109**, 1 (2000).
- [Dai 1991] P. H. Dai, Y. H. Zhang and M. P. Sarachik, *Physical Review Letters* **66**, 1914 (1991).
- [Davis 1991] L. C. Davis, M. P. Everson, R. C. Jaklevic and W. D. Shen, *Physical Review B* **43**, 3821 (1991).
- [Dujardin 2002] G. Dujardin, A. J. Mayne and F. Rose, *Physical Review Letters* **89**, 036802 (2002).
- [Feenstra 1994] R. M. Feenstra, *Physical Review B* **50**, 4561 (1994).
- [Feenstra 2003] R. M. Feenstra, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **21**, 2080 (2003).
- [Feenstra 2004] R. M. Feenstra, G. Meyer and K. H. Rieder, *Physical Review B* **69**, 081309 (2004).
- [Feenstra 2005] R. M. Feenstra, S. Gaan, G. Meyer and K. H. Rieder, *Physical Review B* **71**, 125316 (2005).
- [Giuliani 1982] G. F. Giuliani and J. J. Quinn, *Physical Review B* **26**, 4421 (1982).
- [Hasegawa 2000] S. Hasegawa, *Journal of Physics-Condensed Matter* **12**, R463 (2000).
- [Hasegawa 1993] Y. Hasegawa and P. Avouris, *Physical Review Letters* **71**, 1071 (1993).
- [Heike 1998] S. Heike, S. Watanabe, Y. Wada and T. Hashizume, *Physical Review Letters* **81**, 890 (1998).
- [Hofmann 1997] P. Hofmann, B. G. Briner, M. Doering, H. P. Rust, E. W. Plummer and A. M. Bradshaw, *Physical Review Letters* **79**, 265 (1997).
- [Hörmandinger 1994] G. Hörmandinger, *Physical Review B* **49**, 13897 (1994).
- [Hulbert 1985] S. L. Hulbert, P. D. Johnson, N. G. Stoffel, W. A. Royer and N. V. Smith, *Physical Review B* **31**, 6815 (1985).
- [Jeandupeux 1999] O. Jeandupeux, L. Burgi, A. Hirstein, H. Brune and K. Kern, *Physical Review B* **59**, 15926 (1999).
- [Kevan 1983] S. D. Kevan, *Physical Review Letters* **50**, 526 (1983).
- [Kevan 1987] S. D. Kevan and R. H. Gaylord, *Physical Review B* **36**, 5809 (1987).
- [Kliwer 2000] I. Kliwer, R. Berndt, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, P. M. Echenique and S. Crampin, *Science* **288**, 1399 (2000).
- [Knapp 1979] J. A. Knapp, F. J. Himpsel, A. R. Williams and D. E. Eastman, *Physical Review B* **19**, 2844 (1979).
- [Knorr 2002a] N. Knorr, H. Brune, M. Eppe, A. Hirstein, M. A. Schneider and K. Kern, *Physical Review B* **65**, 115420 (2002a).
- [Knorr 2002b] N. Knorr, M. A. Schneider, L. Diekhoner, P. Wahl and K. Kern, *Physical Review Letters* **88**, 096804 (2002b).
- [Kresse 1993] G. Kresse and J. Hafner, *Physical Review B* **47**, 558 (1993).
- [Kresse 1996] G. Kresse and J. Furthmüller, *Computational Materials Science* **6**, 15 (1996).
- [Krishnamurthy 1982] H. R. Krishnamurthy, H. S. Mani and H. C. Verma, *Journal of Physics A: Math. Gen.* **15**, 2131 (1982).
- [Lang 1986] N. D. Lang, *Physical Review B* **34**, 5947 (1986).
- [Li 1997] J. T. Li, W. D. Schneider and R. Berndt, *Physical Review B* **56**, 7656 (1997).

2. Propiedades electrónicas de una monocapa metálica crecida sobre un sustrato semiconductor

- [Li 1998a] J. T. Li, W. D. Schneider, R. Berndt, O. R. Bryant and S. Crampin, *Physical Review Letters* **81**, 4464 (1998a).
- [Li 1998b] J. T. Li, W. D. Schneider, R. Berndt and S. Crampin, *Physical Review Letters* **80**, 3332 (1998b).
- [Li 1998c] J. T. Li, W. D. Schneider, R. Berndt and B. Delley, *Physical Review Letters* **80**, 2893 (1998c).
- [Lohmeier 1996] M. Lohmeier, W. J. Huisman, G. terHorst, P. M. Zagwijn, E. Vlieg, C. L. Nicklin and T. S. Turner, *Physical Review B* **54**, 2004 (1996).
- [Lollman 1993] D. B. B. Lollman, T. A. N. Tan, J. Y. Veuillen, P. Muret, K. Lefki, M. Brunel and J. C. Dupuy, *Applied Surface Science* **65-6**, 704 (1993).
- [Madhavan 1998] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie and N. S. Wingreen, *Science* **280**, 567 (1998).
- [Manoharan 2000] H. C. Manoharan, C. P. Lutz and D. M. Eigler, *Nature* **403**, 512 (2000).
- [Martín-Gago 1997] J. A. Martín-Gago, J. M. Gómez-Rodríguez and J. Y. Veuillen, *Physical Review B* **55**, 5136 (1997).
- [McEllistrem 1993] M. McEllistrem, G. Haase, D. Chen and R. J. Hamers, *Physical Review Letters* **70**, 2471 (1993).
- [Mommel 1998] N. Mommel, *Surface Science Reports* **32**, 93 (1998).
- [Mitsui 2000] T. Mitsui and K. Takayanagi, *Physical Review B* **62**, R16251 (2000).
- [Norde 1981] P. A. Norde, J. de Sousa Pires, F. d'Heurle, F. Pesavento, S. Petersson and P. A. Tove, *Applied Physics Letters* **38**, 865 (1981).
- [Ono 2003] M. Ono, A. Kamoshida, N. Matsuura, E. Ishikawa, T. Eguchi and Y. Hasegawa, *Physical Review B* **67**, 201306 (2003).
- [Oura 2003] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov and M. Katayama, *Surface Science. An Introduction* (Springer, 2003).
- [Perdew 1986] J. P. Perdew and W. Yue, *Physical Review B* **33**, 8800 (1986).
- [Petersen 1998] L. Petersen, P. T. Sprunger, P. Hofmann, E. Laegsgaard, B. G. Briner, M. Doering, H. P. Rust, A. M. Bradshaw, F. Besenbacher and E. W. Plummer, *Physical Review B* **57**, R6858 (1998).
- [Pons 2001] S. Pons, P. Mallet and J. Y. Veuillen, *Physical Review B* **64**, 193408 (2001).
- [Ramachandran 1999] V. Ramachandran and R. M. Feenstra, *Physical Review Letters* **82**, 1000 (1999).
- [Reinert 2001] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm and S. Hufner, *Physical Review B* **63**, 115415 (2001).
- [Repp 2000] J. Repp, F. Moresco, G. Meyer, K. H. Rieder, P. Hyldgaard and M. Persson, *Physical Review Letters* **85**, 2981 (2000).
- [Rogerio 2002] C. Rogerio, C. Polop, L. Magaud, J. L. Sacedón, P. L. de Andrés and J. A. Martín-Gago, *Physical Review B* **66** (2002).
- [Rogerio 2004] C. Rogerio, C. Koitzsch, M. E. González, P. Aebi, J. Cerda and J. A. Martín-Gago, *Physical Review B* **69** (2004).
- [Sato 1999] N. Sato, S. Takeda, T. Nagao and S. Hasegawa, *Physical Review B* **59**, 2035 (1999).
- [Shockley 1939] W. Shockley, *Physical Review A* **56**, 317 (1939).
- [Smit 2002] G. D. J. Smit, S. Rogge and T. M. Klapwijk, *Applied Physics Letters* **80**, 2568 (2002).
- [Sprunger 1997] P. T. Sprunger, L. Petersen, E. W. Plummer, E. Laegsgaard and F. Besenbacher, *Science* **275**, 1764 (1997).
- [Stauffer 1993] L. Stauffer, A. Mharchi, C. Pirri, P. Wetzel, D. Bolmont, G. Gewinner and C. Minot, *Physical Review B* **47**, 10555 (1993).
- [Sze 1981] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor-Devices 2nd Edition* (John Wiley & Sons, Nueva York, 1981).
- [Tamm 1932] I. Tamm, *Phys. Z. Soviet Union* **1**, 733 (1932).
- [Tanikawa 2003] T. Tanikawa, K. Yoo, I. Matsuda, S. Hasegawa and Y. Hasegawa, *Physical Review B* **68**, 113303 (2003).
- [Tanikawa 2004] T. Tanikawa, I. Matsuda, T. Kanagawa and S. Hasegawa, *Physical Review Letters* **93**, 016801 (2004).

- [Tersoff 1985] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Physical Review B* **31**, 805 (1985).
- [Tong 1998] X. Tong, C. S. Jiang and S. Hasegawa, *Physical Review B* **57**, 9015 (1998).
- [Tung 1991] R. T. Tung, *Applied Physics Letters* **58**, 2821 (1991).
- [Uchihashi 2002] T. Uchihashi and U. Ramsperger, *Applied Physics Letters* **80**, 4169 (2002).
- [Vandre 1999] S. Vandre, T. Kalka, C. Preinesberger and M. Dahne-Prietsch, *Physical Review Letters* **82**, 1927 (1999).
- [Veuillen 1993a] J. Y. Veuillen, D. B. B. Lollman, T. A. N. Tan and L. Magaud, *Applied Surface Science* **65-6**, 712 (1993a).
- [Veuillen 1993b] J. Y. Veuillen, T. A. N. Tan and D. B. B. Lollman, *Surface Science* **293**, 86 (1993b).
- [Vonau 2004] F. Vonau, D. Aubel, G. Gewinner, C. Pirri, J. C. Peruchetti, D. Bolmont and L. Simon, *Physical Review B* **69**, 081305 (2004).
- [Watanabe 1991] S. Watanabe, M. Aono and M. Tsukada, *Physical Review B* **44**, 8330 (1991).
- [Wetzel 1993] P. Wetzel, C. Pirri, P. Paki, D. Bolmont and G. Gewinner, *Physical Review B* **47**, 3677 (1993).
- [Wetzel 1997] P. Wetzel, C. Pirri, G. Gewinner, S. Pelletier, P. Roge, F. Palmino and J. C. Labrune, *Physical Review B* **56**, 9819 (1997).
- [Zaremba 2003] E. Zaremba, I. Nagy and P. M. Echenique, *Physical Review Letters* **90**, 046801 (2003).

Capítulo 3. Transiciones de Fase en los sistemas Pb/Si(111) y Pb/Ge(111)



3. Transiciones de Fase en los sistemas Pb/Si(111) y Pb/Ge(111)

El comportamiento de los fenómenos críticos, en las cercanías de una transición de fase, depende fuertemente de algunas propiedades físicas generales como la dimensionalidad espacial o la simetría del sistema. Una elección evidente para reducir la dimensionalidad espacial consiste en estudiar las transiciones de fase que tienen lugar en las superficies, de modo que tengamos una dimensionalidad 2D bien definida. En las últimas décadas, estas transiciones de fase bidimensionales han sido objeto de numerosos estudios, tanto experimentales como teóricos. Además, el desarrollo de nuevas técnicas experimentales, y en particular de la microscopía de efecto túnel a bajas temperaturas, ha ampliado, mucho más recientemente, nuestro conocimiento acerca de los aspectos microscópicos de algunas de estas transiciones, permitiéndonos, por ejemplo, estudiar de forma local la influencia de los defectos, que en estos sistemas de dimensionalidad reducida deberían jugar un papel más relevante. Un ejemplo ilustre, y probablemente el más estudiado, es el caso de la transición de fase que tiene lugar en la superficie limpia del Si(100). En esta superficie, de gran relevancia tecnológica, se han detectado una gran variedad de nuevas fases mediante STM a baja temperatura [Wolkow 1992, Shigekawa 1996, Kondo 2000, Mitsui 2000, Yokoyama 2000, Hata 2002, Ono 2003, Sagisaka 2003, Riedel 2004, Seino 2004].

En vez de trabajar con una superficie semiconductor limpia, uno puede depositar adsorbatos sobre ella, lo que permite acceder a una gran cantidad de fases que poseerán distintas simetrías (que si recordamos es una de las propiedades generales que gobiernan el comportamiento de los fenómenos críticos). Un ejemplo de este tipo de sistemas es el formado por 1/3 de monocapa (ML) de Pb o Sn sobre Ge(111) y 1/3 ML de Pb sobre Si(111). Estos sistemas isovalentes presentan una transición de fase reversible, mediada por la temperatura, que hace evolucionar la simetría de la superficie desde una $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ $((\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ a partir de ahora) a temperatura ambiente hasta una (3×3) a baja temperatura. A pesar de que en los últimos 10 años esta transición de fase ha sido objeto de numerosos estudios, todavía dista de ser bien comprendida. Precisamente por esta razón, y dado que nuestro sistema experimental resulta ser una herramienta ideal para el estudio de la evolución con la temperatura de estas interfases

metal-semiconductor, decidimos abordar el estudio de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ de manera concienzuda.

En este capítulo mostraré los resultados que hemos obtenido acerca de esta transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ en los sistemas β -Pb /Si(111) y α -Pb/Ge(111). Empezaré con una breve introducción histórica en la que describiré los, a mi parecer, más importantes hallazgos para este tipo de sistemas así como los distintos mecanismos físicos que han sido invocados para explicar los contradictorios resultados obtenidos por las diversas técnicas experimentales. Posteriormente expondré nuestros resultados para el Pb/Si(111) donde, gracias a que hemos podido crecer grandes regiones libres de defectos y a nuestros experimentos de STM de temperatura “realmente” variable, hemos sido capaces de determinar el carácter intrínseco de la transición de fase. Terminaré con los sorprendentes efectos observados en el Pb/Ge(111) al disminuir aún más la temperatura de la muestra (que como veremos no están exentos de cierta influencia del STM).

3.1 ¿Qué sabemos de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$?

Hasta 1996 había un consenso generalizado en cuanto a la estructura atómica estable que se formaba cuando se tenía 1/3 de ML de Pb o Sn sobre una superficie de Ge(111) o Si(111): se pensaba que los adátomos metálicos de Pb o Sn se ordenaban sobre el sustrato semiconductor (Si o Ge) ocupando posiciones T_4 para formar una red hexagonal plana con periodicidad $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (de manera similar al modelo T_4 existente para el caso de los adátomos de Al, Ga e In [Northrup 1984]). Sin embargo, ese año tuvo lugar la publicación de un artículo que atrajo la mirada de un gran número físicos de superficies hacia este tipo de sistemas: el grupo de E. W. Plummer observó que al disminuir la temperatura del sistema α -Pb/Ge(111) (esto es, la fase correspondiente a 1/3 ML de Pb) por debajo de temperatura ambiente (RT) tenía lugar una transición de fase que consistía en una reducción de la simetría de la superficie que evolucionaba de forma reversible desde una $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ a temperatura ambiente hasta una (3×3) a baja temperatura (ver figura 3.1).

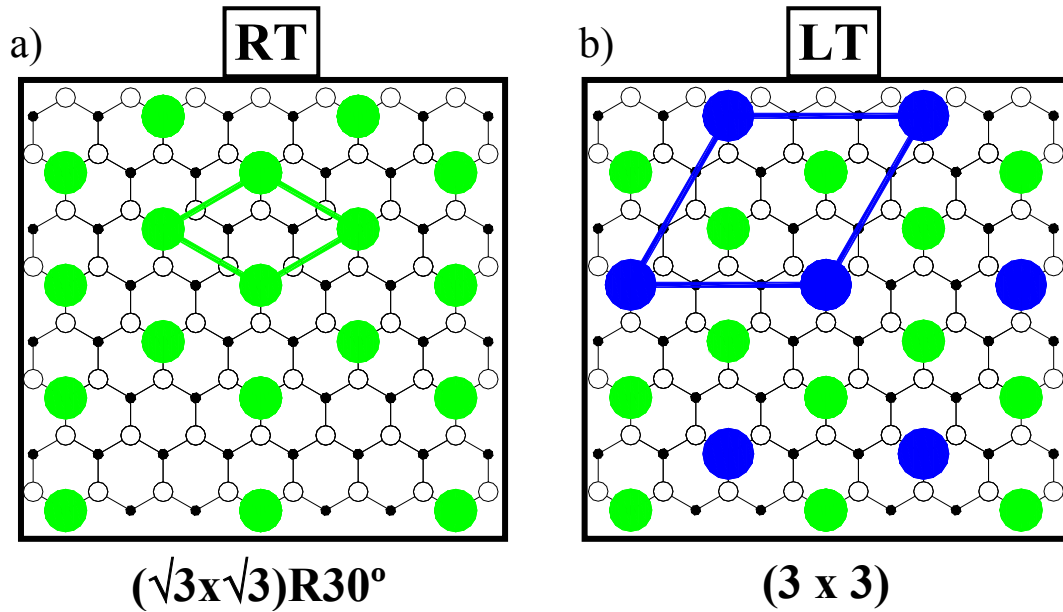


Figura 3.1. (a) Representación esquemática de la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ que se observa a temperatura ambiente. La superficie parece plana en las imágenes de STM con todos los adátomos de Pb o Sn equivalentes. (b) Esquema que muestra la evolución de la superficie al disminuir la temperatura. La superficie se vuelve corrugada con una periodicidad (3×3) donde uno de cada tres adátomos es inequivalente a los otros dos. En ambas imágenes se marca la celda unidad de la correspondiente fase. En los esquemas, que corresponden a vistas superiores, los círculos sólidos grandes representan a los adátomos de Pb o Sn. Por debajo de ellos se ha representado la última bicapa de Si (los círculos huecos de mayor tamaño son los átomos de Si más altos de la bicapa).

Plummer y colaboradores afirmaron que esta reducción de simetría era consecuencia de la estabilización de una onda de densidad de carga de superficie (SCDW, *surface charge density wave*) y que, por tanto, era la primera vez que una SCDW podía ser observada de forma directa [Carpinelli 1996]. Esta publicación, que fue portada de la revista *Nature*, tuvo como consecuencia la realización de numerosos experimentos en los sistemas formados por diversas combinaciones de átomos del grupo IV. Estos trabajos han sido realizados mediante una gran variedad de técnicas experimentales que, además, han proporcionado resultados aparentemente contradictorios, lo que ha provocado una gran controversia a la hora de explicar tanto la naturaleza como el mecanismo responsable de la transición de fase. Esta controversia ha retroalimentado el ya de por sí elevado interés que había surgido hacia estos sistemas y, pasados diez años (y un gran número de publicaciones) de la primera observación de esta transición de fase, el debate está todavía lejos de haber concluido. De hecho, tal ha sido la profusión de experimentos realizados, que no sólo existe una importante controversia a la hora de explicar la transición de fase sino que se ha visto que era necesario replantearse la validez del modelo T_4 para la fase de alta temperatura (algo que ya podía anticiparse en la referencia [Gothelid 1995]).

Dado que recientemente se han publicado dos excelentes artículos que hacen un resumen exhaustivo de las investigaciones acerca de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ [Ortega 2002, Petersen 2002a] en esta sección me limitaré a realizar una breve introducción de la misma y expondré los modelos que, a mi parecer, han sido más relevantes a la hora de intentar entender esta transición de fase. En los dos artículos anteriormente señalados [Ortega 2002, Petersen 2002a] y en las referencias allí mencionadas, así como en la ref. [Mascaraque 2000], hay una introducción más detallada acerca de esta transición de fase.

3.1.1 Pb/Ge(111): descubrimiento de la transición de fase y modelo de onda de densidad de carga de superficie

Como he mencionado anteriormente, la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ fue vista por primera vez en el sistema α -Pb/Ge(111) por el grupo de E. W. Plummer [Carpinelli 1996]. Mediante LEED caracterizaron la simetría de la superficie y obtuvieron a temperatura ambiente un patrón LEED característico de una geometría $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Al bajar la temperatura observaron la aparición de nuevos picos de difracción correspondientes a la simetría (3×3) . Vieron que la transición era gradual y reversible y que comenzaba cerca de -20°C .

Usando espectroscopía de pérdidas de energía de electrones (EELS, *electron energy loss spectroscopy*) determinaron que la superficie era metálica a temperatura ambiente y que a baja temperatura se abría un pequeño gap (ver figura 3.2). Encontraron que esta transición electrónica también era gradual y reversible pero tenía lugar a una temperatura algo menor que la transición estructural.

También estudiaron este sistema mediante STM. A temperatura ambiente la superficie tenía apariencia plana con todos los adátomos de Pb equivalentes y ordenados con una periodicidad $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. A baja temperatura las imágenes de estados ocupados mostraban uno de cada tres adátomos de Pb más brillante, mientras que en las imágenes de estados vacíos ese mismo adátomo aparecía más oscuro que los otros dos (ver figura 3.3). Esto significa que la densidad de estados ocupados en ese adátomo se incrementa y la de estados vacíos disminuye con respecto a los otros dos adátomos de la celda unidad (que lógicamente tendrá periodicidad (3×3)). Fue la apariencia de las imágenes de STM a baja temperatura la que hizo que Plummer y colaboradores afirmaran que la transición de fase era en realidad una onda de densidad de carga bidimensional, es

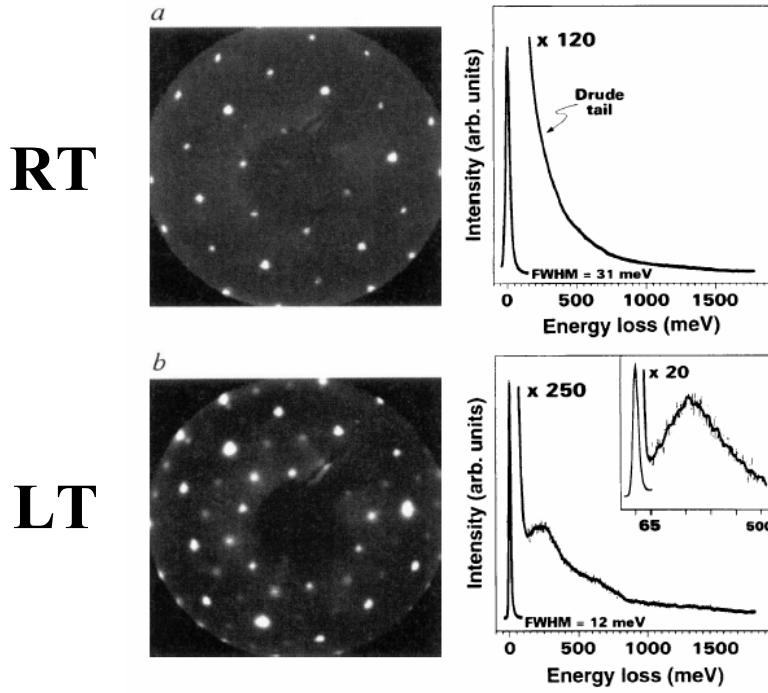


Figura 3.2. Datos de LEED (izquierda) y EELS (derecha) de la superficie α -Pb/Ge(111) a RT (a) y a baja temperatura (~ 100 K) (b). En LEED el cambio de simetría desde la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ a RT hasta la (3×3) a LT se hace patente por la aparición de nuevos máximos en el patrón de difracción. Los datos de EELS indican que la fase es metálica a RT mientras que posee un pequeño gap a LT. Figura adaptada de la referencia [Carpinelli 1996].

decir, “una redistribución periódica de la carga que disminuye la simetría del sistema acompañada por un reajuste de las bandas electrónicas (de modo que la energía electrónica total disminuya) y, usualmente, por una pequeña distorsión periódica de la red” [Carpinelli 1996].

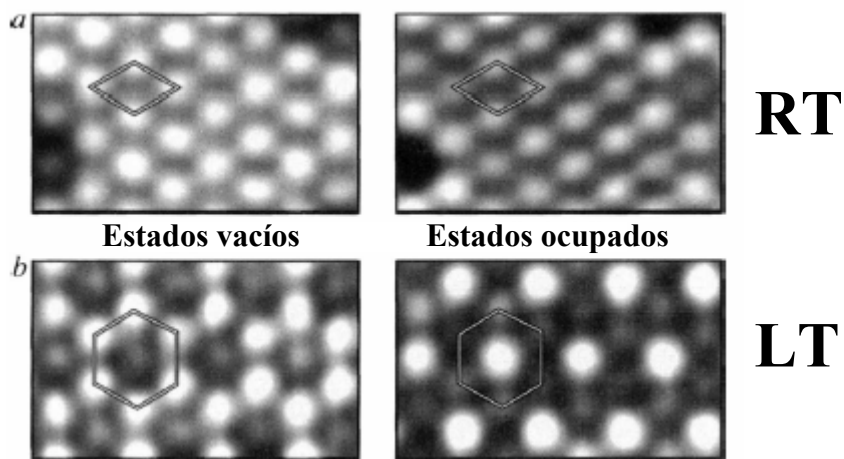


Figura 3.3. Imágenes de STM medidas a RT (a) y LT (b; $T \sim 60$ K) en la superficie α -Pb/Ge(111). Las imágenes de estados ocupados y vacíos fueron adquiridas con un voltaje de muestra de -1.0 V y $+1.0$ V respectivamente. A RT todos los adátomos de Pb parecen idénticos, mientras que a LT se hace evidente la existencia de una reordenación de la carga observándose una periodicidad (3×3) a ambas polaridades pero con un contraste invertido. Figura adaptada de la referencia [Carpinelli 1996].

Para intentar determinar la fuerza motriz de la transición de fase realizaron cálculos de primeros principios. En estos cálculos del funcional de la densidad obtuvieron la superficie de Fermi bidimensional del sistema, que es la línea ondulada que muestro en figura 3.4. Como puede verse, es posible identificar un vector de encaje que conecte dos segmentos paralelos de la superficie de Fermi; por tanto, la función de respuesta electrónica debería ser muy pronunciada para el doble del valor de ese vector de Fermi ($2k_F$), lo que aumenta el apantallamiento electrónico de fonones con ese momento $2k_F$. Si el encaje es suficientemente fuerte puede aparecer una distorsión estática de la red con la periodicidad del vector de encaje. Dado que el valor calculado para el vector de encaje coincide exactamente con la simetría (3×3), Plummer y colaboradores concluyeron que la transición de fase estaba causada por este acoplamiento electrón-fonón, o lo que es lo mismo por el encaje de la superficie de Fermi.

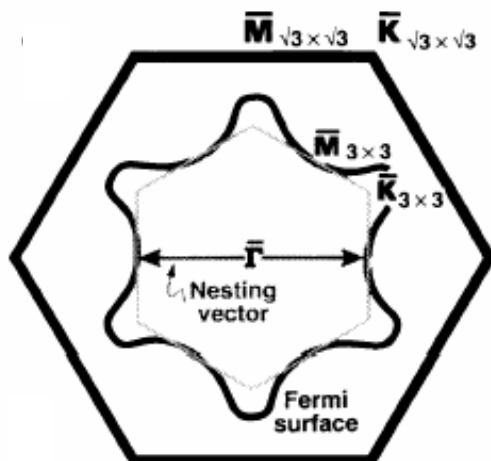


Figura 3.4. La línea ondulada corresponde a la superficie de Fermi calculada del sistema α -Pb/Ge(111). El hexágono exterior marca la primera zona de Brillouin de la fase ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) y el interior la de la fase (3×3). El vector de encaje indicado, que conecta dos zonas paralelas de la superficie de Fermi, coincide con la periodicidad (3×3). Figura adaptada de la referencia [Carpinelli 1996].

Aún así, los autores reconocían que todavía había ciertos interrogantes ya que, a pesar de que los cálculos predecían que el estado fundamental correspondía a la geometría (3×3), la corrugación teórica que obtuvieron era de sólo $\sim 0.05 \text{ \AA}$ lo que no bastaba para explicar la intensidad de los puntos de LEED correspondientes a la (3×3) y, sobre todo, según sus cálculos la superficie era metálica tanto con periodicidad ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) como con (3×3), lo que contradecía claramente sus datos de EELS. Ellos argumentaron que esto podía deberse a las interacciones electrón-electrón que no estaban completamente incluidas en sus cálculos.

3.1.2 Sn/Ge(111): transición de fase y discrepancias con el modelo SCDW

Sólo un año después del descubrimiento de la transición de fase en el Pb/Ge(111), el grupo de Plummer [Carpinelli 1997] también observó una transición del mismo tipo en el sistema α -Sn/Ge(111) (es decir, el sistema formado por 1/3 ML de Sn sobre Ge(111)). Los experimentos de LEED y STM ofrecían básicamente los mismos resultados que para el caso del Pb/Ge(111): LEED indicaba una transición de fase estructural $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ y obtuvieron unas magníficas imágenes de STM con la misma apariencia que para el Pb/Ge(111) (figura 3.5).

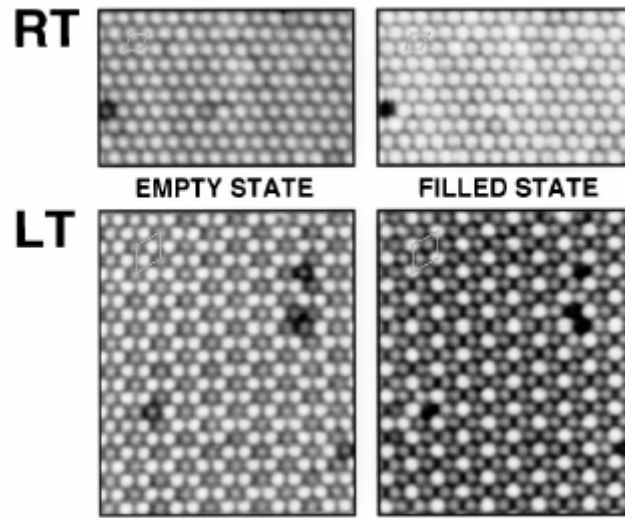


Figura 3.5. Imágenes de STM medidas a RT y LT ($T \sim 60K$) en la superficie α -Sn/Ge(111). Las imágenes de estados ocupados y vacíos fueron adquiridas con un voltaje de muestra de $-1.0 V$ y $+1.0 V$ respectivamente. Nuevamente podemos ver la existencia de la transición de fase en la superficie que evoluciona desde una $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ a RT hasta una (3×3) a LT [Carpinelli 1997].

Sin embargo, también encontraron importantes discrepancias con el sistema Pb/Ge(111): EELS mostraba que ambas fases eran metálicas, DFT no podía reproducir la geometría (3×3) como el estado fundamental y la superficie de Fermi teórica no presentaba encaje con la simetría (3×3) (ver figura 3.6), es decir, no existía vector de encaje que conectase dos secciones paralelas de la superficie de Fermi con periodicidad (3×3) (esto último ha sido corroborado experimentalmente [Ávila 2000, Mascaraque 2000]).

Dado que en sus cálculos incluían sólo de forma aproximada la interacción electrón-electrón, sugerían que debían ser estos últimos efectos de correlación los causantes de la estabilización de la SCDW y que, por tanto, los sistemas Pb/Ge(111) y Sn/Ge(111) eran fundamentalmente distintos.

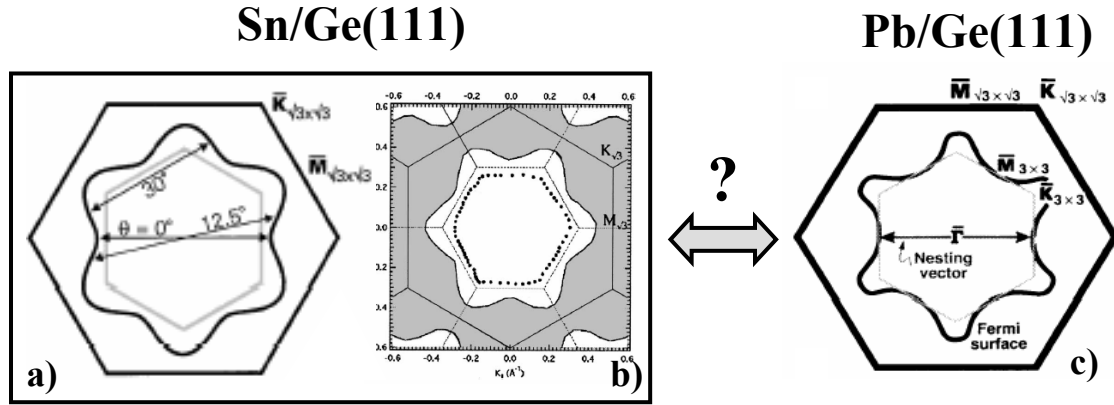


Figura 3.6. Superficie de Fermi calculada (a) y experimental (b), medida mediante espectroscopía de fotoelectrones resuelta en ángulo, del sistema α -Sn/Ge(111). Como se puede observar, al contrario que para el α -Pb/Ge(111) (c), no es posible encontrar un vector que encaje dos regiones planas de la misma con la simetría (3×3) . Los hexágonos exteriores indican la SBZ de la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, y los interiores la de la fase (3×3) . Figuras adaptadas de las referencias [Carpinelli 1997] (a), [Ávila 2000] (b), y [Carpinelli 1996] (c).

De cualquier modo, lo que estos resultados dejaban patente era que algo faltaba para una comprensión global de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$.

Además, si volvemos al sistema Pb/Ge(111), existen experimentos que contradicen alguna de las conclusiones publicadas en la referencia [Carpinelli 1996]. Por un lado, la asociación del máximo existente en los espectros de EELS a baja temperatura (ver figura 3.2b) con una transición metal-aislante fue cuestionada por Petaccia y colaboradores [Petaccia 1999] debido a que estos espectros están dominados por procesos de dispersión electrónica mediados por resonancias imagen, lo que hace su interpretación muy compleja. De hecho, si uno emplea el sencillo argumento de cuenta de electrones tanto la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ como la (3×3) deberían ser metálicas, ya que ambas presentan un número impar de electrones por celda unidad (7 y 21 respectivamente). Por otro lado, a pesar de que la superficie de Fermi presenta un encaje con simetría (3×3) perfecto, su forma ondulada hace que este encaje exista en un solo punto que representa un porcentaje pequeño de los estados al nivel de Fermi y que, por tanto, no sería suficiente para estabilizar una SCDW [Mascaraque 1998, Mascaraque 2000]. Estos resultados desafían la interpretación de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ en términos de una SCDW incluso para el caso del Pb/Ge(111).

3.1.3 Modelo de fluctuaciones dinámicas estabilizadas mediante un fonón blando

Muchos son los modelos que se han utilizado para intentar explicar los distintos resultados obtenidos por las diferentes técnicas experimentales, entre los que cabe destacar el ya mencionado modelo de SCDW debida a acoplamiento electrón-fonón o a efectos de correlación electrónica [Carpinelli 1996, Carpinelli 1997, Goldoni 1997], la correlación magnética [Scandolo 1998, Rodríguez 1999], interacción de defectos con la periodicidad (3×3) [Melechko 1999, Weitering 1999, Melechko 2000], la interacción adátomo-adátomo mediada por los electrones [Shi 2003] o el modelo de fluctuaciones dinámicas estabilizadas por un fonón blando a baja temperatura [Ávila 1999, Pérez 2001, Farias 2003].

El modelo de fluctuaciones dinámicas es el único que ha sido capaz de explicar satisfactoriamente la mayoría de los resultados experimentales y refleja, lo que a mi parecer, sería el entendimiento actual de la transición de fase, por lo que dedicaré este apartado a explicarlo con algo de detalle.

La estabilización de la reconstrucción (3×3) a baja temperatura significa que a esta temperatura tienen que aparecer adátomos (de Pb o Sn) no equivalentes. Para estudiar esta asimetría, dos grupos [Uhrberg 1998, Ávila 1999] realizaron espectroscopía de fotoemisión de niveles profundos en el sistema Sn/Ge(111). A baja temperatura necesitaron emplear dos componentes para poder reproducir la forma del nivel profundo Sn 4d (ver figura 3.7), lo que está relacionado con un entorno químico distinto para los adátomos de Sn o, lo que es lo mismo, con la existencia de dos “tipos” de adátomos de Sn en la superficie, que es lo que uno esperaría de la fase (3×3) . Sorprendentemente, a temperatura ambiente seguía siendo necesario emplear estos dos componentes (ver figura 3.7), lo que significa que los dos “tipos” de adátomos de Sn subsisten a temperatura ambiente. Esto parece estar en contradicción con las imágenes de STM que a temperatura ambiente muestran una superficie plana con todos los adátomos de Sn equivalentes.

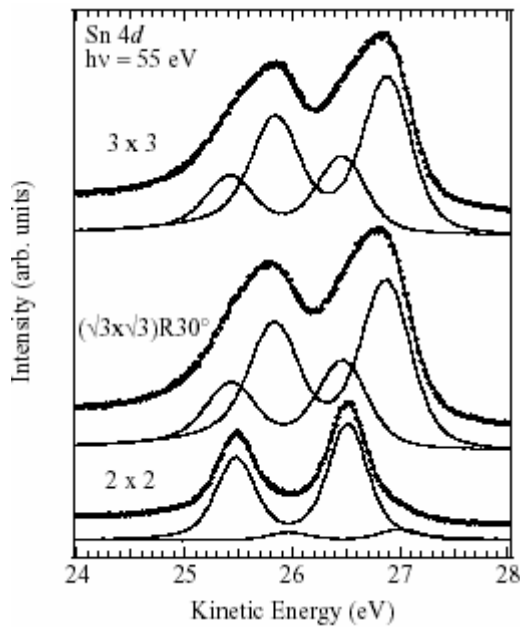


Figura 3.7 . Nivel profundo del Sn 4d para diferentes reconstrucciones de la superficie Sn/Ge(111). Figura adaptada de la referencia [Ávila 1999].

J. Ávila y colaboradores explicaron esa discrepancia usando el modelo de fluctuaciones dinámicas [Ávila 1999]. Realizaron cálculos DFT de ondas planas en los que mostraron que el estado fundamental era la fase (3 x 3) y estudiaron el efecto de la temperatura en la transición de fase realizando cálculos de dinámica molecular eficientes. En estas simulaciones empezaban con los átomos en las posiciones del estado fundamental (3 x 3) y seguían la evolución de estas posiciones con el tiempo para las diferentes temperaturas. En la figura 3.8a se muestran las posiciones verticales de los adátomos de Sn en función del tiempo. Se puede ver como a baja temperatura (125 K) los adátomos de Sn fluctúan alrededor de sus posiciones de equilibrio, un adátomo de Sn siempre se mantiene alto y los otros dos bajos. A 250 K podemos ver como el adátomo de Sn alto intercambia su posición vertical con uno de los adátomos bajos y como, a más alta temperatura (500 K), este intercambio de posiciones verticales ocurre varias veces, pero siempre de forma concertada manteniéndose la configuración de un sólo adátomo alto y dos bajos (de algún modo el sistema mantiene memoria de la fase (3 x 3) incluso a alta temperatura).

Si nos fijamos ahora en la escala de tiempos podemos ver que estas fluctuaciones ocurren de forma muy rápida (del orden de ps), lo que explica los diferentes resultados experimentales. Por un lado, la medida de un punto de una imagen de STM tiene lugar en una escala de tiempo del orden de ms, con lo que a temperatura ambiente se ve un promedio de ese movimiento y, por tanto, una superficie plana con todos los adátomos equivalentes (muy recientemente ha sido posible medir estas

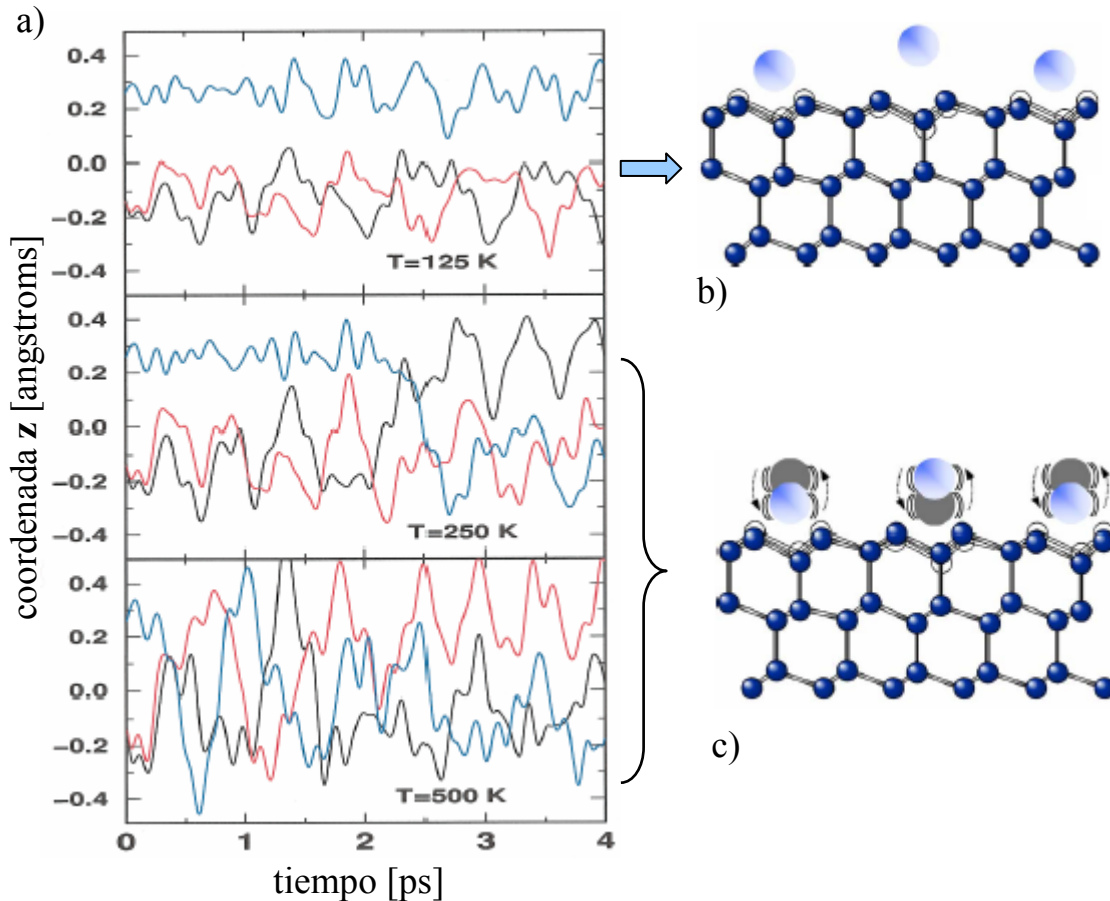


Figura 3.8. (a) Evolución temporal de la coordenada z (perpendicular a la superficie) de los tres adátomos de Sn de la celda unidad (3×3) según simulaciones de dinámica molecular a $T \sim 125$ K, 250 K, y 500 K. (b) y (c) Representación esquemática de las posiciones de los átomos en la fase estática (3×3) a baja temperatura (b), y de cómo fluctúan los adátomos de Sn a alta temperatura (c). Figuras adaptadas de las referencias [Ávila 1999] (a) y [Dávila 2004] (b) y (c).

fluctuaciones mediante STM en el sistema Sn/Ge(111) [Ronci 2005]). Por otro lado, los procesos de fotoemisión tienen lugar en subfemtosegundos y, por tanto, incluso a temperatura ambiente siempre ve las dos posiciones extremas de la fluctuación de los adátomos de Sn, lo que explica que detecte dos “tipos” de adátomos de Sn.

Este escenario se completa con la descripción de la transición de fase en términos de un fonón blando de superficie. Rubén Pérez y colaboradores [Pérez 2001] compararon los sistemas Sn/Si(111) y Sn/Ge(111) mediante cálculos de primeros principios. Como he mencionado anteriormente, el estado fundamental que obtenían para el Sn/Ge(111) era la fase (3×3) , mientras que para el Sn/Si(111) el estado fundamental que obtuvieron fue la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ (lo que coincide con nuestros datos de STM a 38 K [Custance 2002a] y con los de Morikawa y colaboradores a 6K [Morikawa 2002]). En sus cálculos fueron capaces de obtener la relación de dispersión para los desplazamientos verticales y encontraron que la frecuencia de ese modo del fonón en el

3. Transiciones de Fase en los sistemas Pb/Si(111) y Pb/Ge(111)

Sn/Ge(111) se hace cero para un vector $\mathbf{q}$ correspondiente con la periodicidad (3 x 3) (figura 3.9a), mientras que en el Sn/Si(111) la relación de dispersión sólo muestra un mínimo en ese punto (figura 3.9b). Esto hace que para el Sn/Ge(111) a baja temperatura se pueda esperar una transición de fase a una estructura (3 x 3), mientras que para el caso del Sn/Si(111) no exista dicha transición.

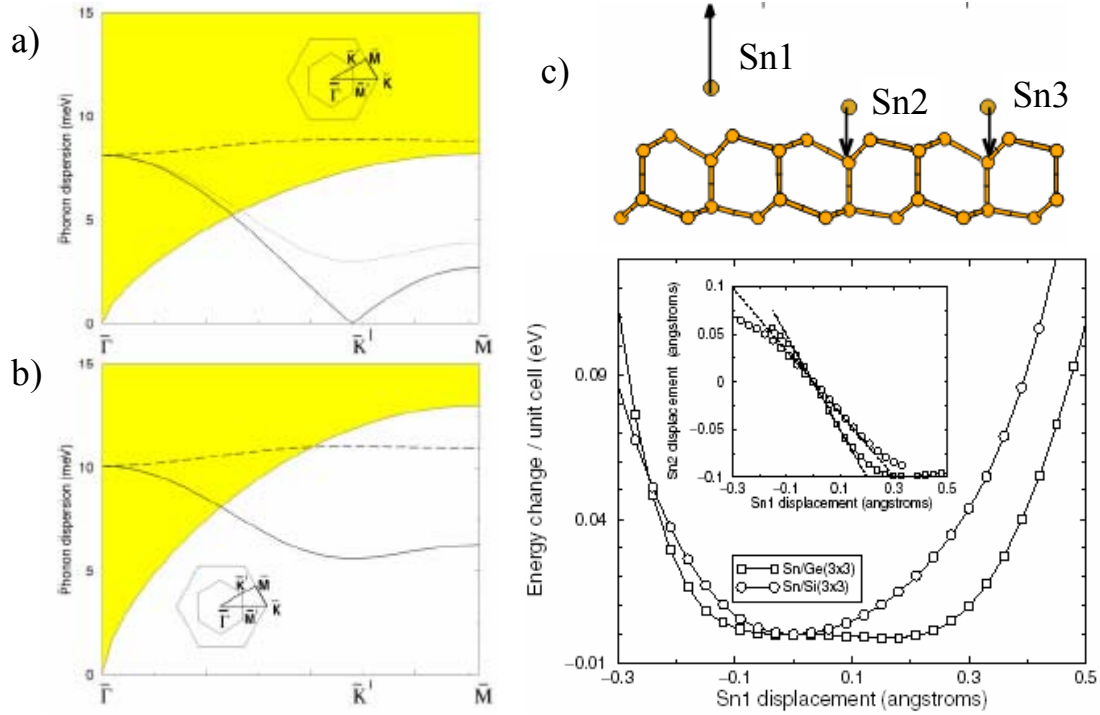


Figura 3.9. (a) y (b) Curvas de dispersión de fonones calculadas para el Sn/Ge(111) (línea continua en (a)) y Sn/Si(111) (línea continua en (b)). Las líneas discontinuas corresponden a las superficies saturadas con H. Las áreas sombreadas representan la proyección de las correspondientes bandas de fonones de volumen. Las curvas están representadas en la dirección $\bar{\Gamma}\bar{M}$ de la primera zona de Brillouin de la superficie ideal sin reconstruir (111). Los esquemas insertados muestran la SBZ de la fase (1x1) (hexágonos exteriores) y de la fase ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) (hexágonos interiores). $\bar{K}'$ define la nueva periodicidad (3 x 3) asociada con el fonón blando en Ge ($\bar{\Gamma}\bar{K}'$ coincide con un vector de la red recíproca (3 x 3)). A RT la frecuencia del fonón se renormalizaría a un valor distinto de cero como se muestra de forma esquemática en la línea de puntos de (a). (c) Energía total en función del desplazamiento vertical del adátomo Sn₁ para las superficies de Sn/Ge(111) y Sn/Si(111). En el recuadro insertado en (c) se muestran los desplazamientos verticales de los adátomos Sn₂ y Sn₃ en función del desplazamiento vertical del adátomo Sn₁ (siempre con respecto a la estructura $\sqrt{3}$). Figura adaptada de la referencia [Pérez 2001].

Finalmente, comparando los sistemas Sn/Ge(111) y Sn/Si(111) con los correspondientes sistemas con H saturando los enlaces colgantes del Sn, fueron capaces de identificar como fuerza motriz de la transición de fase la ganancia electrónica asociada con la rehibridización de los orbitales del Sn.

3.1.4 Presencia de defectos en la transición de fase

En este tipo de sistemas es inevitable tener una cierta cantidad de defectos. En los trabajos publicados hasta ahora se ha notificado la presencia de entre un 2% y 5% de defectos puntuales que son, en su mayoría, átomos del sustrato que se colocan en substitución de los adátomos de Sn ó Pb que forman la capa superficial [Melechko 2000]. Aunque el papel jugado por estos defectos está sujeto a cierta controversia, han llegado a ser considerados los responsables de la transición de fase. Dado que más tarde dedicaré una sección completa a la influencia de estos defectos, ahora me limitaré a enunciar los resultados más importantes que han sido publicados. En el sistema Sn/Ge(111), Melechko y colaboradores [Melechko 1999, Weitering 1999, Melechko 2000] propusieron que los defectos puntuales generaban una modulación de carga atenuada con simetría (3×3) . La extensión de esta modulación puede describirse mediante una amortiguación exponencial con una longitud de decaimiento L que depende de la temperatura. Encontraron que el inverso de esta longitud de decaimiento era lineal con la temperatura y extrapolando el inverso de esa longitud de decaimiento a cero ($\Rightarrow L(T) = \infty$), predijeron una temperatura crítica de 70 K para el caso de una superficie libre de defectos (suponían que este fenómeno era exportable al resto de sistemas que presentan este tipo de transición de fase). Además, mediante un complejo análisis estadístico de sus imágenes de STM, dedujeron que entre los defectos puntuales existía una interacción de largo alcance con la periodicidad (3×3) que obligaba a éstos a moverse desde la distribución aleatoria en la que se encontraban a temperatura ambiente, hasta el alineamiento en una subred de panal de abeja, con esta periodicidad (3×3) , encontrado a baja temperatura [Melechko 1999, Weitering 1999, Melechko 2000].

3.2 Carácter intrínseco de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ en Pb/Si(111)

3.2.1 ¿ Por qué Pb/Si(111)?

Desde el descubrimiento de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ en los sistemas Pb ó Sn sobre Ge(111) [Carpinelli 1996, Carpinelli 1997] se han realizado un gran número de trabajos tanto experimentales como teóricos intentando entender los mecanismos físicos responsables de la transición. La mayoría de los trabajos han sido realizados en el sistema Sn/Ge(111) debido a que este puede ser crecido con una baja densidad de defectos pero, incluso en este sistema, la superficie siempre presenta entre un 2% y 5% de defectos sustitucionales que oscurecen el carácter intrínseco de la transición de fase [Melechko 2000]. El sistema isovalente Pb/Si(111) también presenta esta transición de fase mediada por la temperatura [Custance 2001], a pesar de lo cual no ha sido objeto de estudios tan intensivos. Sorprendentemente el también isovalente Sn/Si(111) no presenta esta transición de fase a temperaturas tan bajas como 6 K [Custance 2002a, Morikawa 2002].

Entonces, ¿cuáles son los motivos que nos han llevado a elegir el sistema Pb/Si(111) para estudiar la transición de fase? El primero ya ha sido insinuado, el Pb/Si(111) ha sido muy poco estudiado en comparación con el resto de sistemas que presentan la transición de fase. El segundo es que hemos sido capaces de crecer superficies que presentan regiones extraordinariamente grandes completamente libres de defectos. Para hacernos una idea de cuál es la calidad de nuestras superficies en comparación con las existentes hasta ahora, en la figura 3.10 muestro las mayores regiones libres de defectos que uno puede encontrar en la literatura para los distintos sistemas que presentan esta transición de fase junto con una gran región libre de defectos crecida en el transcurso de la presente tesis doctoral en el sistema Pb/Si(111). Mientras que el sistema Pb/Ge(111) es muy defectuoso y las regiones libres de defectos son muy pequeñas (la mayor es de $\sim 8 \text{ nm}^2$), el sistema Sn/Ge(111) presenta una superficie mucho más limpia y la región mayor que se puede encontrar es de unos 40 nm^2 . Sin embargo, incluso con esta relativamente baja densidad de defectos sustitucionales, éstos han sido considerados los causantes de la transición de fase [Melechko 1999, Weitering 1999]. En el Pb/Si(111) hemos sido capaces de crecer regiones

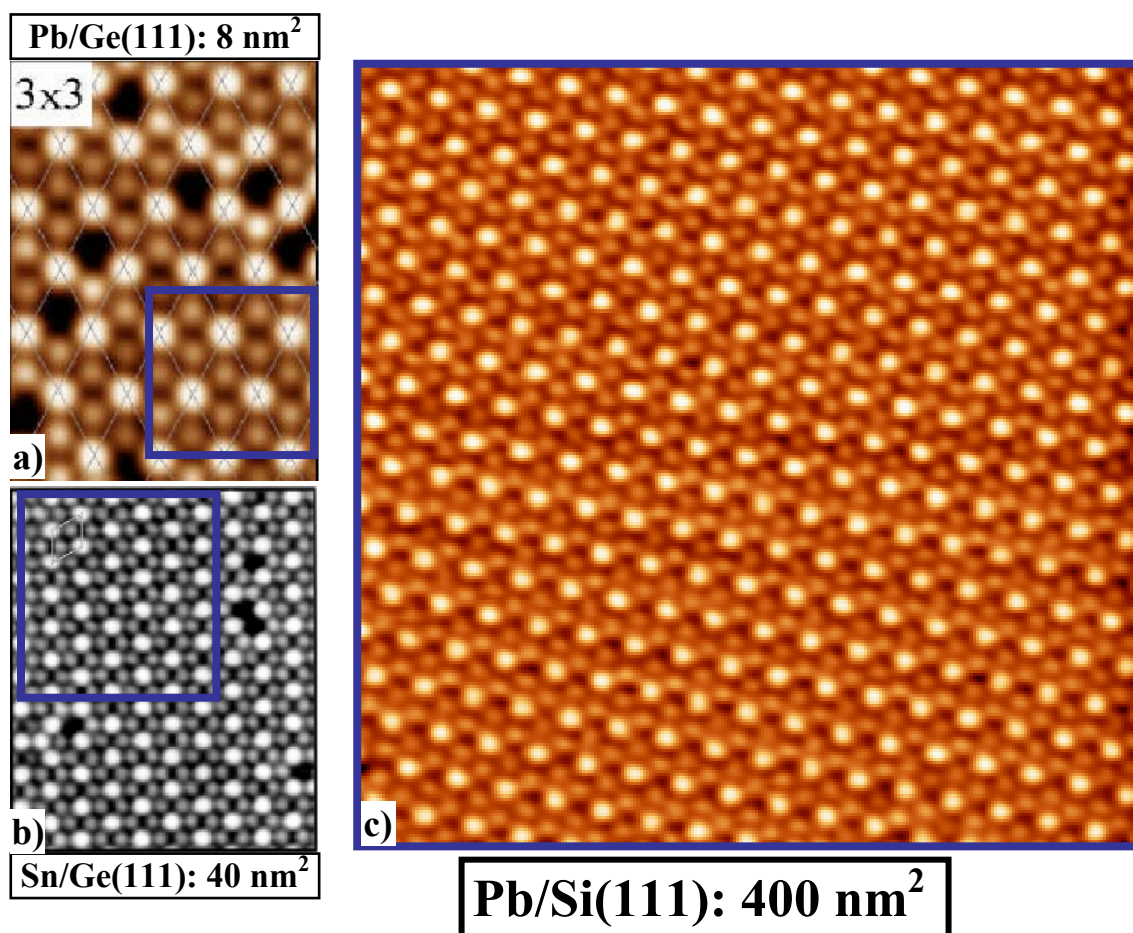


Figura 3.10. (a) y (b) Imágenes de STM que muestran las regiones libres de defectos más grandes que se encuentran en la literatura (marcadas con un recuadro) para los sistemas Pb/Ge(111) (a), y Sn/Ge(111) (b). (c) Imagen de STM, medida durante la realización de la presente tesis doctoral, de una zona de 400 nm² libre de defectos crecida en el sistema Pb/Si(111). (a) y (b) extraídas de las referencias [Guo 2005] (a), y [Carpinelli 1997] (b). (c) Voltaje de muestra: -1.5 V, corriente de túnel: 0.2 nA.

libres de defectos tan grandes como 400 nm², lo que significa un orden de magnitud mayores que ninguna otra región libre de defectos crecida anteriormente.

Estudiando la transición de fase en estas grandes regiones libres de defectos intentaremos evitar la influencia de los mismos en la transición.

3.2.2 Preparación y morfología de las muestras.

Para obtener estas grandes regiones libres de defectos es necesario preparar las muestras de forma muy cuidadosa. El método que nosotros hemos empleado es el de depositar, a temperatura ambiente, ~1 ML de Pb sobre una superficie limpia de Si(111)-7x7 preparada mediante ciclos cortos de calentamiento a ~1150°C seguidos de un lento enfriamiento desde 850°C hasta 600°C. Posteriormente desorbemos el Pb calentando la muestra a ~450 °C [Ganz 1991] durante unos minutos hasta que tenemos un recubrimiento

final de $\sim 0.6-0.7$ ML de Pb. Una vez llegados a este punto comprobamos siempre el estado de la muestra empleando LEED. Esto es muy importante ya que conseguimos identificar el patrón de LEED que se correspondía exactamente con la muestra que nosotros deseábamos (Fig. 3.11), de modo que si una vez realizado LEED no considerábamos que el patrón era el apropiado, repetíamos la preparación sin necesidad de emplear el STM, lo que nos ha evitado perder mucho tiempo en experimentos fallidos. Una vez que obteníamos el patrón LEED correcto, trasladábamos la muestra a la cámara de STM donde la enfriábamos hasta obtener la temperatura deseada.

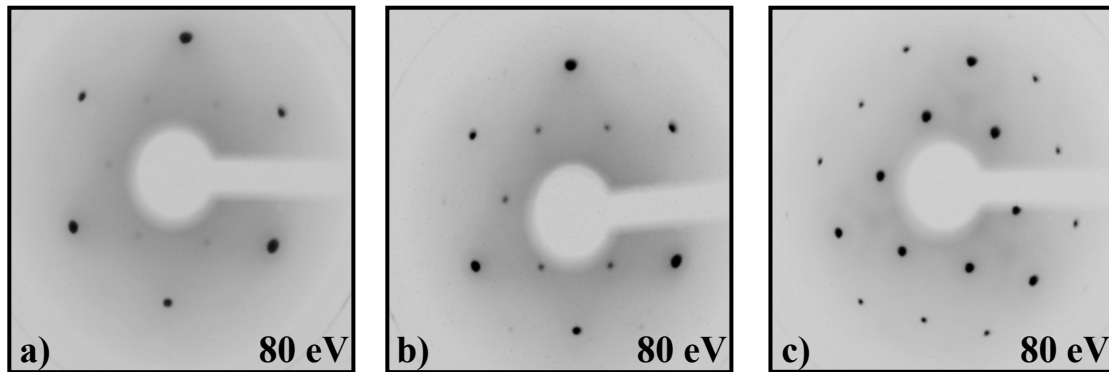


Figura 3.11. Patrones de LEED medidos a RT en el sistema Pb/Si(111). (a) se corresponde con el patrón correcto para tener grandes zonas libres de defectos. La clave está en que los picos de difracción correspondientes a la periodicidad ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) presentan una intensidad muy débil. Las muestras así preparadas tienen un recubrimiento de Pb de $\sim 0.6-0.7$ ML. El patrón (b) es característico de una muestra con un recubrimiento de Pb de $\sim 1/3$ ML. Las regiones ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) que presenta la muestra para estos recubrimientos tienen una densidad de defectos sustitucionales más alta que en (a). El patrón de LEED mostrado en (c) corresponde a un recubrimiento de $\sim 1/6$ ML de Pb, para el cual la superficie presenta la fase mosaico (50 % átomos sustitucionales de Si).

Al usar este particular método de preparación el recubrimiento final de Pb es de $\sim 0.6-0.7$ ML, y dado que el recubrimiento nominal tanto de la fase (3×3) como de la ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) es de $1/3$ ML, tenemos un exceso de Pb que se reorganizará para formar otra fase. Como se ilustra en la figura 3.12, a temperatura ambiente la ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) coexiste con una reconstrucción (1×1) que tiene un recubrimiento nominal de 1 ML, mientras que a baja temperatura lo que tenemos es la coexistencia de la fase (3×3) con una ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) [Custance 2001, Brochard 2002].

Esto significa que existen dos transiciones de fase distintas: una es la ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $\Leftrightarrow$ (3×3) que estamos investigando y la otra es la (1×1) $\Leftrightarrow$ ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) que tiene lugar a una temperatura de ~ 250 K [Horikoshi 1999, Slezak 1999, Custance 2001, Brochard 2002]. Esta última transición de fase no va a ser relevante para nuestro estudio ya que casi todos los experimentos se realizaron a temperaturas para las cuales la fase estable es la ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$), es decir, a temperaturas por debajo de 250 K. Por tanto, nuestra superficie está

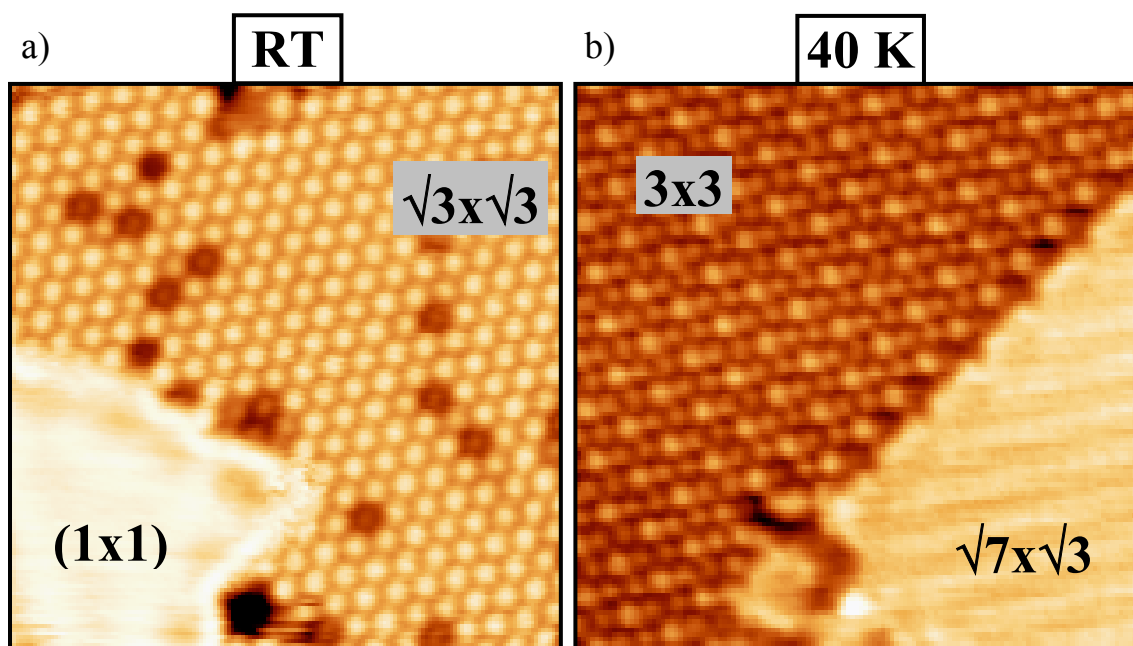


Figura 3.12. Imágenes de STM de la superficie Pb/Si(111) para un recubrimiento de Pb de ~ 0.6 ML. A RT (a) tenemos la coexistencia de la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ con una (1×1) , mientras que a LT (b) lo que tenemos es una fase (3×3) junto a una $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$. El tamaño de (a) es de $12 \times 12 \text{ nm}^2$ y fue adquirida con un voltaje de muestra de $+0.5 \text{ V}$ y una corriente de túnel de 0.1 nA . El tamaño de (b) es de $15 \times 15 \text{ nm}^2$ y se adquirió con un voltaje de muestra de -1.5 V y una corriente de túnel de 0.1 nA .

compuesta por dominios de (3×3) ó $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ coexistiendo con islas de $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$. Además, nuestros dominios de (3×3) ó $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ están formados por grandes regiones libres de defectos junto con otras regiones más defectuosas (ver figura 3.14a) y, por tanto, se pudo estudiar de forma separada la transición de fase lejos de la influencia de los defectos puntuales así como la influencia de éstos en la transición.

Cuando se adquieren imágenes de doble polaridad sobre $1/3$ de ML de Pb/Si(111), se obtiene el mismo resultado que para el Sn ó Pb sobre Ge(111). A alta temperatura las imágenes de STM a ambas polaridades son iguales y en ellas se aprecia una superficie plana en la que todos los adátomos de Pb parecen equivalentes formando una red hexagonal de periodicidad $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ (figura 3.13a y 3.13b). A baja temperatura, mientras que las imágenes de estados ocupados muestran una superficie corrugada en la que uno de cada tres átomos de la celda unidad aparece más brillante formando una red hexagonal con periodicidad (3×3) (figura 3.13c), las imágenes de estados vacíos muestran también una superficie corrugada pero con la intensidad de los adátomos de Pb invertida, es decir, el adátomo de Pb que aparecía más brillante a estados ocupados dentro de la celda unidad, aparece ahora más oscuro que los otros dos; de este modo lo

que observamos a estados vacíos es una red de panal de abeja con periodicidad (3 x 3) (figura 3.13d).

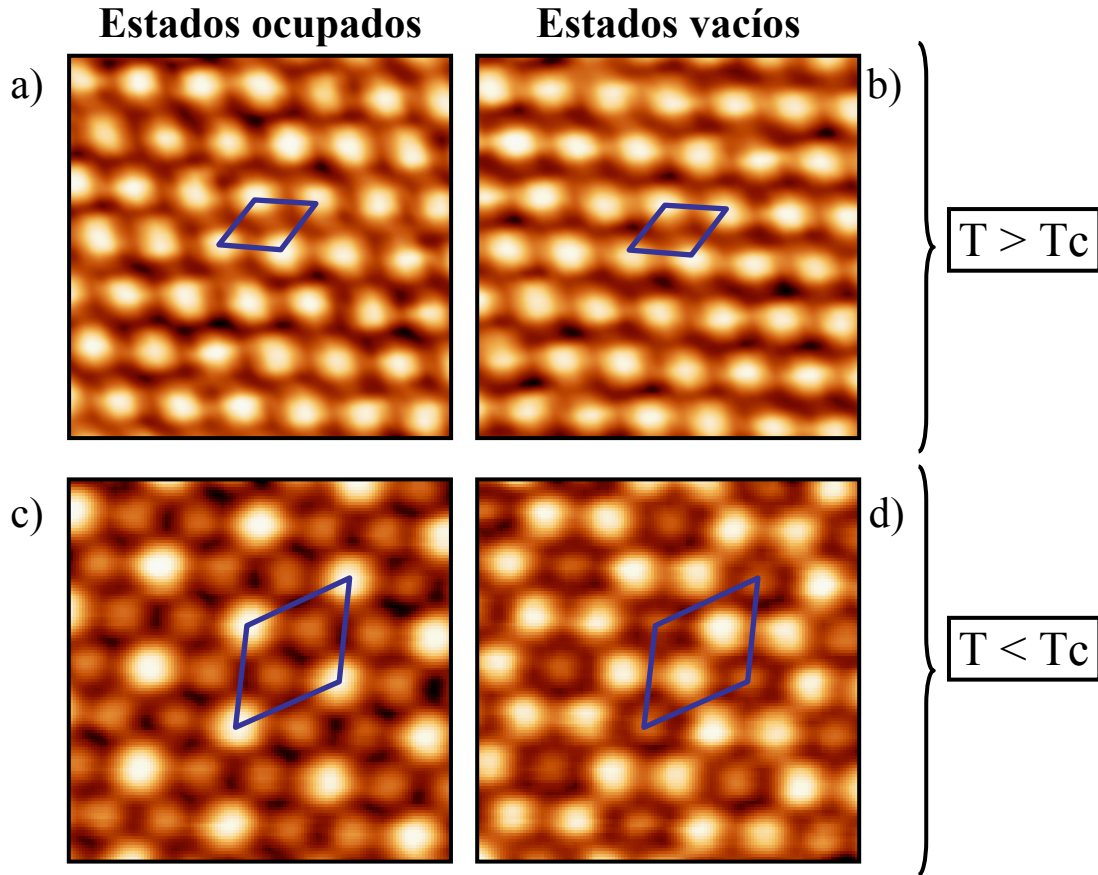


Figura 3.13. Imágenes a doble polaridad del sistema 1/3 ML Pb/Si(111). Por encima de la temperatura crítica (T_c) las imágenes a ambas polaridades muestran una superficie plana con todos los adátomos de Pb equivalentes y alineados en una red ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) ((a) y (b)). Por debajo de T_c uno de cada tres adátomos de Pb se vuelve inequivalente y aparece más brillante/oscuero en las imágenes de estados ocupados (c)/vacíos (d) que los otros dos adátomos de la nueva celda unidad (3 x 3). El tamaño de todas las imágenes es de $4.0 \times 4.0 \text{ nm}^2$. (a) y (b) se adquirieron de forma simultánea a 110 K con unos voltajes de muestra de -0.5 V (a) y +0.5 V (b). (c) y (d) también se adquirieron simultáneamente pero a 40 K, con unos voltajes de muestra de -0.5 V (c) y +0.5 V (d). En todas ellas está marcada la correspondiente celda unidad.

3.2.3 Experimentos de STM de temperatura “realmente” variable

Cuando se habla de experimentos de STM de temperatura variable lo que se suele querer decir es que es posible variar la temperatura de la muestra pero, generalmente, esto significa que un día se mide a una temperatura y al día siguiente, u horas más tarde, se hace a otra. Además, incluso en el caso de que la temperatura se varíe sobre la misma muestra, es decir que no sea necesario volver a prepararla, estos experimentos suelen realizarse en distintas regiones de la muestra, con lo que se puede ver el efecto global del cambio de la temperatura de la muestra, pero no centrarse en una

región y seguir su evolución con la temperatura. Esto puede representar un hándicap a la hora de interpretar los resultados ya que, además del efecto del cambio de la temperatura, está el hecho de que el entorno específico de la muestra es distinto de una región a otra, con lo que no siempre es fácil discernir cuáles son los efectos producidos de forma exclusiva por el cambio de la temperatura.

En nuestro caso, gracias al microscopio diseñado y construido en nuestro laboratorio durante la tesis de Óscar Custance [Custance 2002a], hemos sido capaces de cambiar la temperatura de la muestra, mientras se mide con el STM con resolución atómica y seguir la evolución de exactamente las mismas regiones de la superficie. En la figura 3.14a mostramos una imagen representativa de la morfología general de nuestras muestras a baja temperatura. En ella se pueden apreciar islas de $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ junto con grandes dominios de (3×3) . Como se puede ver, estos dominios de (3×3) están formados por grandes regiones libres de defectos (zona superior de la imagen) y otras regiones más defectuosas como las que se aprecian en la parte inferior de la figura 3.14a (estas últimas imágenes se asemejan a las que normalmente se encuentran en la literatura para el sistema Sn/Ge(111)).

Esta particular morfología de las muestras es especialmente apropiada para poder estudiar tanto el carácter intrínseco de la transición de fase como la influencia de los defectos en la misma. Las figuras 3.14d y 3.14e muestran imágenes de STM medidas a 43 K y 135 K respectivamente, en exactamente en la misma región libre de defectos marcada en 3.14a. En esta región de $13 \times 13 \text{ nm}^2$, se puede ver la existencia de una (3×3) a 43 K (3.14d) y como la transición de fase ya ha ocurrido a 135 K (3.14e) dando lugar a una reconstrucción $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. Las figuras 3.14b y 3.14c se corresponden con la región defectuosa señalada en 3.14a. De nuevo, ambas imágenes muestran exactamente la misma región de la superficie a 43 K y 135 K respectivamente. En esta región defectuosa se pueden observar algunos restos de la reconstrucción (3×3) incluso a 135 K. Estos restos provienen de la estabilización local de la estructura (3×3) producida por los defectos sustitucionales de Si.

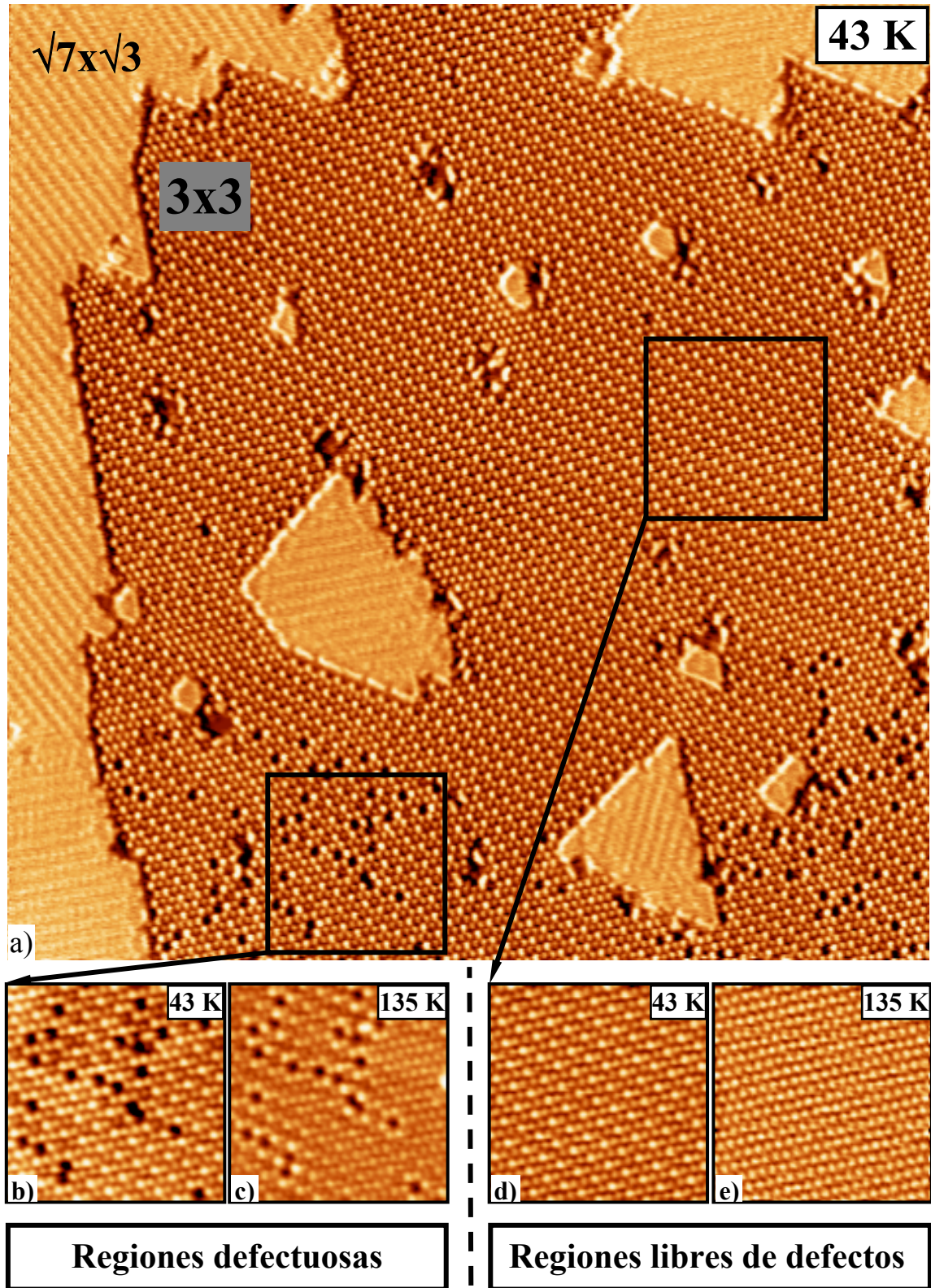


Figura 3.14. (a) Imagen de STM que muestra la morfología general de la muestra a 43 K. (b), (c) Zona defectuosa marcada en (a) medida a 43 K (b) y a 135 K (c). (d), (e) Zona libre de defectos marcada en (a) medida a 43 K (d) y a 135 K (e). Tamaño de las imágenes: $70 \times 80 \text{ nm}^2$ (a) y $13 \times 13 \text{ nm}^2$ (b)-(e). Voltaje de muestra, -1.5 V y corriente de túnel, 0.1 nA para todas las imágenes. (a) se muestra en modo derivada para poder tener resolución en las islas de $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ y en la (3×3) simultáneamente.

No sólo hemos conseguido cambiar la temperatura de la muestra y ver cuál ha sido la evolución de la superficie, sino que hemos sido capaces de variar de forma continua la temperatura de la muestra mientras obteníamos imágenes de STM con resolución atómica, es decir, hemos podido por primera vez seguir la evolución de la transición de fase con la temperatura en el espacio real y en tiempo real. En la figura 3.15 mostramos algunas imágenes extraídas de una película de STM medida de forma continua en exactamente el mismo lugar de la superficie, variando la temperatura desde 40 K hasta 140 K. La región está prácticamente libre de defectos (sólo se puede observar uno en la parte superior izquierda). Como se puede ver en la figura 3.15d, a 86 K la mayoría de la región ya ha experimentado la transición de fase desde la simetría (3×3) hasta la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. Hemos observado que ésta es la situación típica para nuestras regiones grandes libres de defectos.

Poder variar la temperatura de la muestra del orden de 100 K mientras se adquieren imágenes de STM (con o sin resolución atómica) es bastante excepcional. Hay que tener en cuenta que, habitualmente, cuando la temperatura de la habitación donde se encuentra un STM cambia un par de grados en unos minutos, se observa un claro efecto de deriva térmica que suele incluso deformar las imágenes de STM. En nuestro caso reunimos una serie de factores que hacen posible adquirir este tipo excepcional de películas de STM. En primer lugar tenemos un STM muy bien compensado térmicamente, que tiene la punta y los piezoeléctricos a una temperatura muy cercana a la ambiente, lo que evita cambios excesivos en la calibración. Además, el STM está controlado por una electrónica también construida y diseñada en el laboratorio que, junto al software WSxM [WSxM] (nuevamente proveniente de nuestro laboratorio), nos permiten corregir automáticamente y en tiempo real la deriva residual que podamos tener. Finalmente, el cambio de la temperatura se realiza muy lentamente lo que, además de garantizarnos que no vamos a tener “efectos de enfriamiento demasiado rápido” (*quenching*), nos permite corregir esa deriva residual y no tener una deformación apreciable de las imágenes (la película de la cual están extraídas las imágenes de la figura 3.15 consta de 507 imágenes adquiridas en un tiempo total de 21800 segundos para una variación total de la temperatura de la muestra de 100 K; la deriva residual total es de 530 nm).

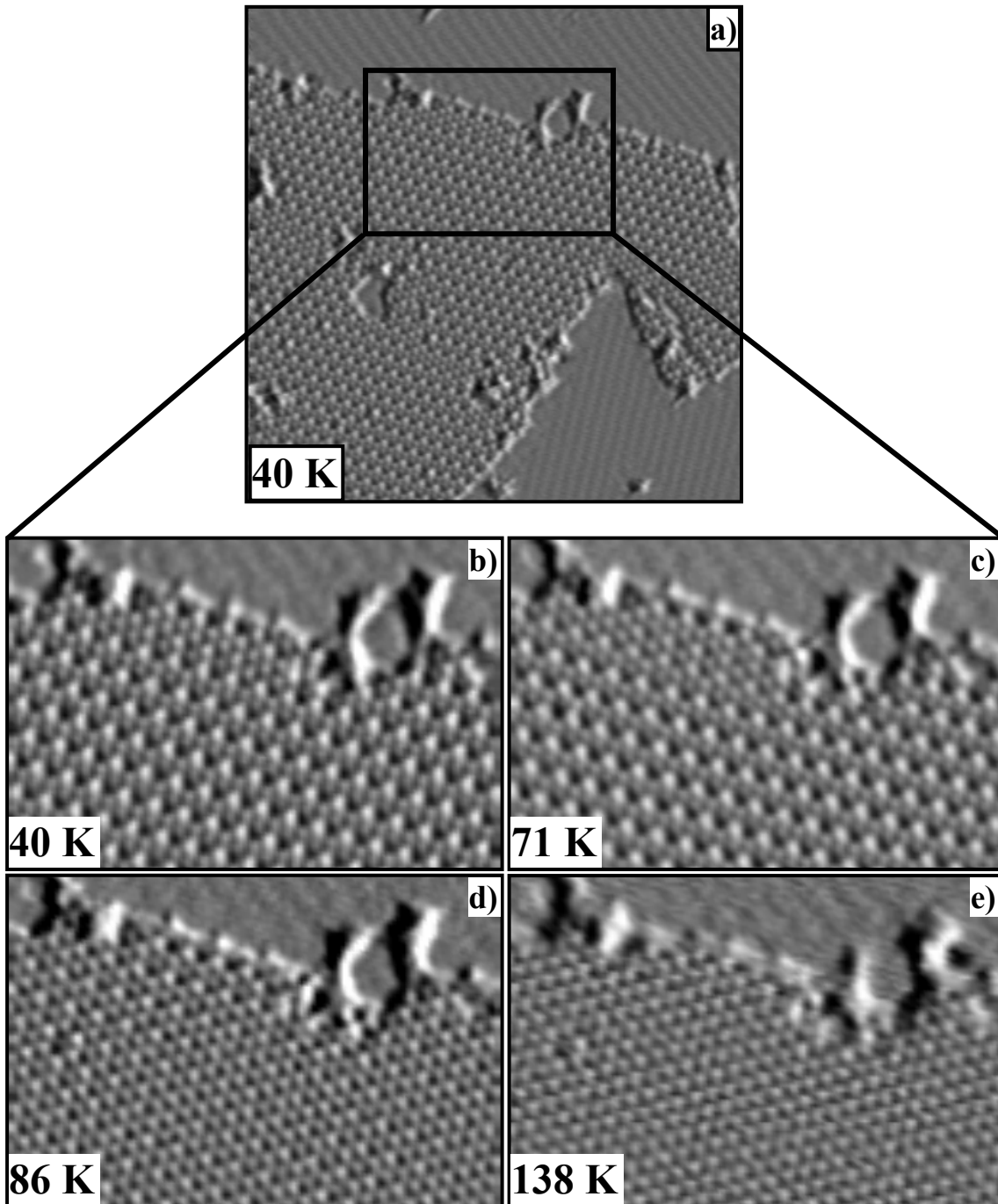


Figura 3.15. (b)-(e) Imágenes extraídas de una película de STM, adquirida en la zona marcada en (a), que se extiende en temperatura desde 40 K hasta 138 K. Todas las imágenes de la película están medidas exactamente en la misma región de la superficie mientras la transición de fase tiene lugar. Tamaño de las imágenes $40 \times 40 \text{ nm}^2$ (a) y $20 \times 13 \text{ nm}^2$ (b)-(e). Voltaje de muestra, -1.5 V y corriente de túnel, 0.1 nA para todas las imágenes. Las imágenes se muestran en modo derivada para poder tener resolución en la $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ y en la (3×3) simultáneamente.

3.2.4 Determinación de la temperatura crítica y carácter reversible de la transición de fase

La medida y análisis de estas novedosas películas de STM nos ha permitido investigar de forma minuciosa la temperatura crítica para las regiones grandes libres de defectos. En la figura 3.16a mostramos varias imágenes extraídas de una película de STM adquirida en una región de $10 \times 10 \text{ nm}^2$ completamente libre de defectos y que se extiende en temperatura desde 71 K hasta 102 K. Como se observa en las imágenes partimos de la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ ($T > T_c$) y disminuimos la temperatura de la muestra hasta obtener la fase (3×3) ($T < T_c$). Posteriormente aumentamos de nuevo la temperatura para recuperar la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. Se puede apreciar que la transición de fase es reversible y que, además, tiene lugar en un intervalo de temperaturas muy pequeño. En la figura 3.16b mostramos el análisis cuantitativo de esa película de STM. Para realizar el análisis hemos hecho la transformada de Fourier (FT) de cada una de las imágenes de STM de la película. Como resultado, hemos obtenido una imagen del espacio recíproco que nos recuerda a un patrón típico de LEED (ver recuadros insertados dentro de la figura 3.16b). Como parámetro crítico hemos escogido la intensidad del pico de la (3×3) , que hemos obtenido sumando la contribución de los tres picos no equivalentes de la (3×3) y que hemos representado en función de la temperatura de la muestra. Cerca de la temperatura crítica la intensidad del pico de la (3×3) debería escalar de acuerdo con una ley de potencias: $I \propto |t|^\lambda$, donde $t = (T_c - T)/T_c$ es la temperatura reducida. Para $T < T_c$, $\lambda = 2\beta$ y para $T > T_c$, $\lambda = -\gamma$, donde β y γ son los exponentes críticos asociados con el parámetro de orden y la susceptibilidad respectivamente [Wang 1985]. Usando estas expresiones hemos sido capaces de reproducir de forma muy precisa la evolución de la intensidad cerca de T_c . Esta evolución es absolutamente reversible y obtenemos exactamente el mismo resultado incrementando o disminuyendo la temperatura de la muestra. De hecho, esta película de STM está adquirida primero disminuyendo la temperatura, luego aumentándola y finalmente disminuyéndola de nuevo, y todos los datos se superponen unos encima de otros. Del ajuste de los datos experimentales hemos obtenido una temperatura para la transición $T_c = 86 \pm 2 \text{ K}$ con unos exponentes críticos $\beta = 0.11 \pm 0.01$ para $T < T_c$, y $\gamma = 1.4 \pm 0.2$ para $T > T_c$. En el caso del Sn/Ge(111) se ha señalado [Floreano 2001] que, dada la simetría del sistema, esta transición de fase debería pertenecer a la clase de universalidad correspondiente

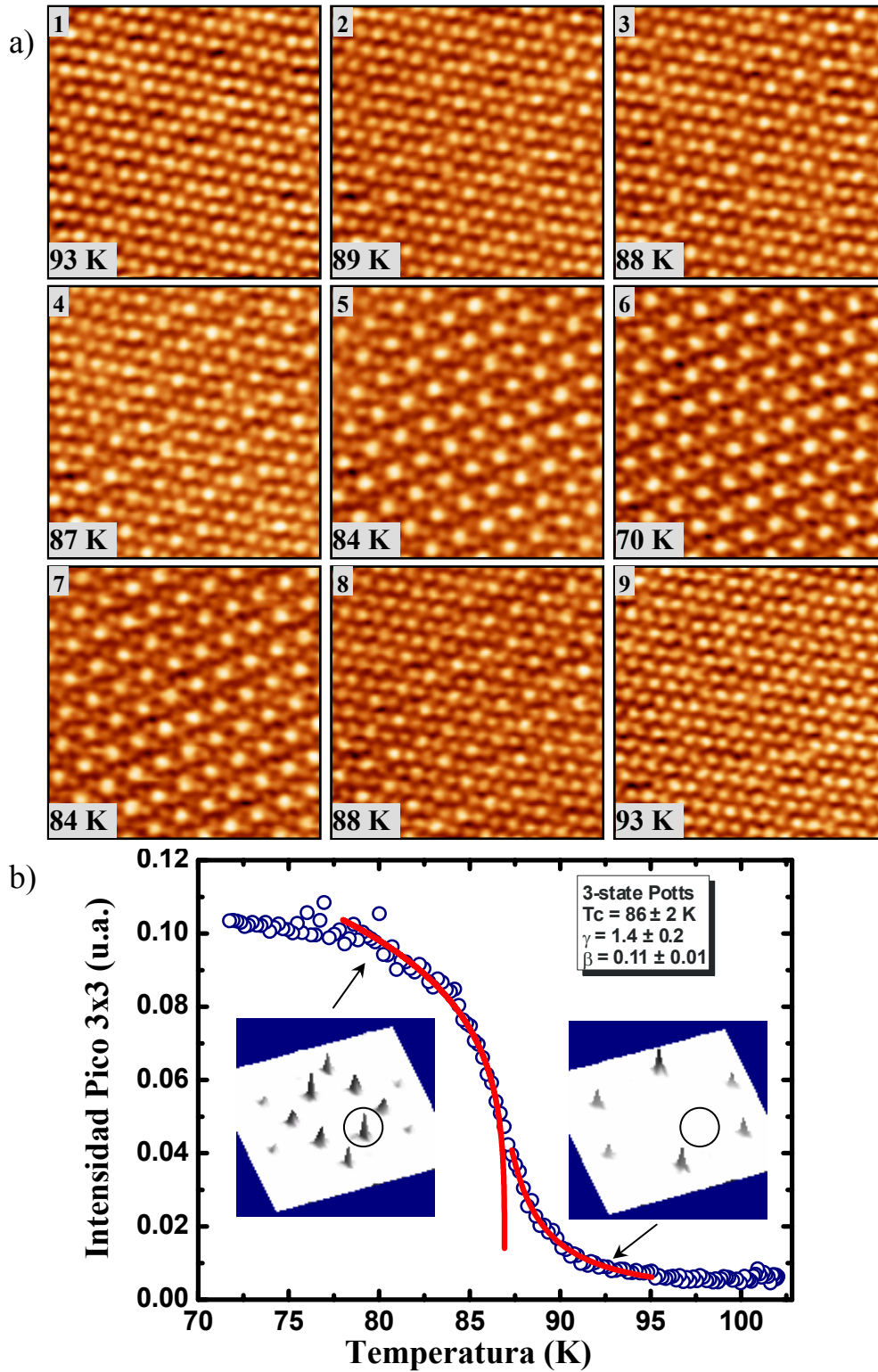


Figura 3.16. (a) Imágenes extraídas de una película de STM en la que se observa la evolución reversible de la superficie según se cambia su temperatura ($110 \text{ K} \rightarrow 69 \text{ K} \rightarrow 110 \text{ K}$). Los números indican el orden en que fueron adquiridas las imágenes. V_m : -1.5 V , I_t : 0.2 nA . (b) Gráfica de la intensidad del pico de la (3×3) en función de la temperatura. La intensidad se ha obtenido de la transformada de Fourier de cada una de las imágenes de una película de STM medida en una región libre de defectos de $10 \times 10 \text{ nm}^2$. Los recuadros de (b) muestran vistas en 3D de las transformadas de Fourier típicas por debajo y por encima de T_c (un círculo marca la posición de uno de los picos de la (3×3)). Las líneas continuas se corresponden con el ajuste de la intensidad obtenido usando $I \propto |t|^\lambda$, donde para $T < T_c$, $\lambda = 2\beta\gamma$, para $T > T_c$, $\lambda = -\gamma$. Los exponentes críticos experimentales concuerdan muy bien los del modelo de Potts de 3 estados.

al modelo de Potts de 3 estados, cuyos exponentes críticos β y γ son 0.11 y 1.44 respectivamente [Baxter 1982, Wang 1985, Floreano 2001]. Por tanto, como puede apreciarse, nuestros exponentes críticos experimentales concuerdan muy bien con los esperados. Es importante resaltar que el valor obtenido para la temperatura de transición para las regiones grandes libres de defectos es muy reproducible dentro del error experimental.

3.2.5 Confirmación del carácter intrínseco de la transición mediante cálculos de primeros principios

Con el fin de confirmar el carácter intrínseco de la transición de fase colaboramos con el Prof. Rubén Pérez del Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid, quien realizó cálculos de primeros principios del sistema Pb/Si(111). Estos cálculos se realizaron con un código de ondas planas (CASTEP) [CASTEP] utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT, *Density Functional Theory*) con las correcciones de Perdew y Wang al gradiente generalizado (GGA) [Perdew 1986, Payne 1992] y mediante el código FIREBALL96 [Demkov 1995] que realiza cálculos eficientes de dinámica molecular basados en el uso de orbitales locales autoconsistentes dentro de la DFT. En estos cálculos se analizó la estabilidad de la estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ con respecto a la presencia de un fonón blando con la periodicidad (3×3) , de manera similar al análisis anteriormente realizado en los sistemas Sn/Ge(111) y Sn/Si(111) [Pérez 2001, Farias 2003]. Para el cálculo se empleó una celda unidad (3×3) con tres átomos de Pb y seis capas de Si, la última de las cuales estaba saturada con átomos de H. Se utilizaron pseudotenciales ultra blandos (incluyendo orbitales *d* del Pb en los estados de valencia) y un límite en energías de 260 eV. En este análisis se empieza con una estructura plana $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, dentro de una celda unidad (3×3) , donde los tres adátomos de Pb son equivalentes. Se selecciona uno de ellos (Pb₁) y se fuerza su movimiento en la dirección perpendicular a la superficie (*z*). Para cada uno de esos desplazamientos, se deja relajar a los otros dos adátomos de Pb (Pb₂ y Pb₃) y a los átomos de silicio (hasta la quinta capa) hasta que alcancen la posición de fuerza cero, bajo la condición del desplazamiento *z* del adátomo Pb₁. En la figura 3.17 se muestra el incremento de la energía total por celda unidad (con respecto a la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ inicial) en función del desplazamiento *z* de Pb₁. Como se puede apreciar, el estado fundamental del sistema corresponde a la geometría (3×3) con el adátomo Pb₁ desplazado hacia arriba ~ 0.2 Å (con respecto a su posición en la superficie plana $(\sqrt{3} \times$

$\sqrt{3}$). A su vez, los dos átomos de Pb restantes (Pb₂ y Pb₃) se desplazan ligeramente hacia abajo ~ 0.07 Å. Por tanto, los cálculos DFT de ondas planas muestran que la existencia de un fonón blando está asociada con la transición de fase en el Pb/Si(111) de manera similar al caso del Sn/Ge(111) [Pérez 2001, Farias 2003].

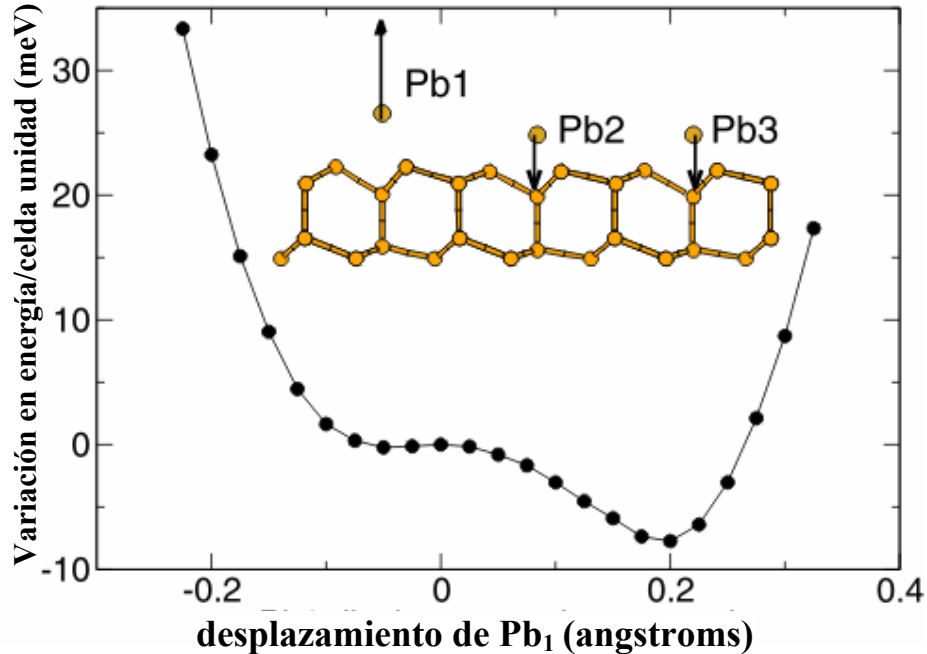


Figura 3.17. Energía total del sistema en función del desplazamiento perpendicular a la superficie de Pb₁ obtenida por medio de cálculos GGA-DFT. La energía de la $\sqrt{3}$ se toma como referencia. En el recuadro se muestra de forma esquemática la estructura (3 x 3) correspondiente al estado fundamental.

En el sistema Sn/Ge(111) se encontró que la fuerza motriz de la transición de fase estaba asociada a la ganancia electrónica debida a la rehibridización de los orbitales del Sn [Ávila 1999, Pérez 2001]. Mediante espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo y cálculos de primeros principios [Ávila 1999], se observó (tanto para $T > T_c$ como para $T < T_c$) la existencia de un desdoblamiento de la banda de valencia (ver figura 3.18). A partir de las simulaciones se obtuvo el origen atómico de las bandas de superficie, encontrándose que la banda con mayor energía de ligadura, ocupada por dos electrones, correspondía esencialmente al enlace colgante del adátomo de Sn desplazado hacia arriba, mientras que las dos bandas de superficie con una menor energía de ligadura, ocupadas por un solo electrón, provenían fundamentalmente de los enlaces colgantes de los dos átomos bajos de Sn. Esta transferencia de carga entre las bandas de superficie se empleó para explicar la ganancia de energía entre la (3 x 3) y la ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) [Ávila 1999, Pérez 2001].

Con el fin de comprobar si este escenario sigue siendo válido para el sistema Pb/Si(111), se analizó la estructura electrónica de esta superficie. Mediante STM se

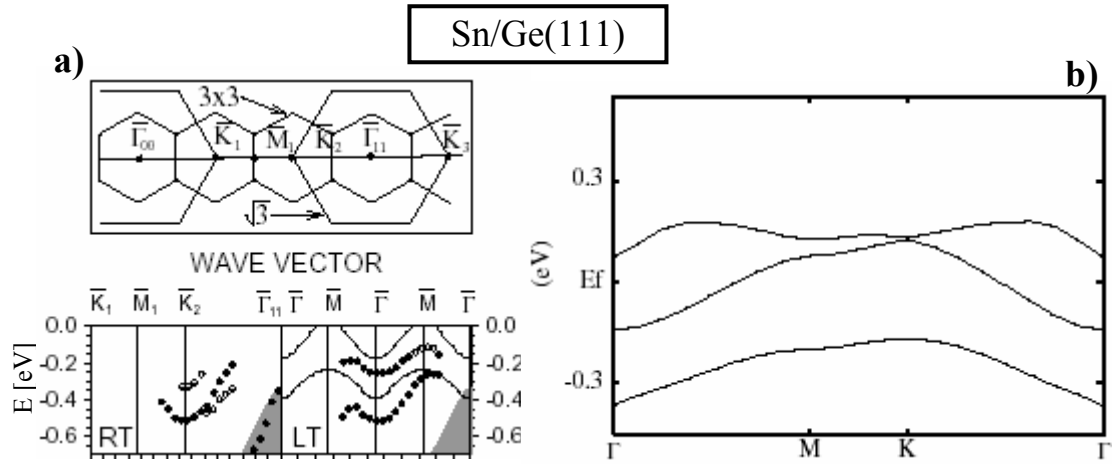


Figura 3.18. (a) En la parte inferior izquierda se muestra la dispersión de las bandas de valencia obtenida mediante fotoemisión resuelta en ángulo a RT y LT (círculos sólidos, los círculos huecos representan picos menos intensos) y cálculos LDA (líneas continuas). El panel superior de la izquierda muestra un esquema del espacio recíproco del área sondeada. Los puntos de alta simetría marcados pertenecen a la celda unidad ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$). (b) Estructura de bandas de superficie, a lo largo de las direcciones de simetría en la SBZ de la (3×3) , obtenida mediante cálculos LDA. Las tres bandas corresponden a los enlaces colgantes del átomo de Sn bajo (la banda más baja) y de los átomos de Sn altos. Imágenes adaptadas de las referencias [Ávila 1999](a) y [Ortega 2002] (b).

realizaron experimentos CITS por encima y por debajo de la temperatura crítica de la transición (86 K), encontrando que la superficie es metálica tanto para la fase de alta temperatura ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) como para la de baja temperatura (3×3). En la figura 3.19 se muestran dos espectros promedio medidos por encima (a) y por debajo (b) de la temperatura crítica de la transición. Estos espectros son el resultado de promediar las curvas I-V adquiridas en los correspondientes experimentos CITS, realizados en las regiones mostradas en las imágenes insertadas en las graficas de la figura 3.19. Como puede apreciarse, el aspecto de los espectros no cambia de una fase a otra, lo que sugiere que la estructura electrónica permanece invariable.

Es posible usar estos experimentos CITS para analizar esta estructura electrónica de forma local. A partir de la conductancia dI/dV (obtenida diferenciando numéricamente), se obtiene información de la densidad de estados localizada en cada adátomo de Pb. Como puede observarse en la figura 3.20, la densidad local de estados de los adátomos de Pb alto y bajos es claramente distinta. Tanto la LDOS del adátomo alto como la LDOS de los adátomos bajos presentan dos picos en las cercanías del nivel de Fermi, uno a estados ocupados (S_{a-} , S_{b-}) y otro a estados vacíos (S_{a+} , S_{b+}). Pero, mientras que en el caso de los adátomos de Pb bajos el pico mayor proviene de los estados vacíos (S_{b+}), en el caso del Pb alto este pico es mucho menor, siendo mayor el de estados ocupados (S_{a-}). Además, la LDOS al nivel de Fermi es mucho mayor en los

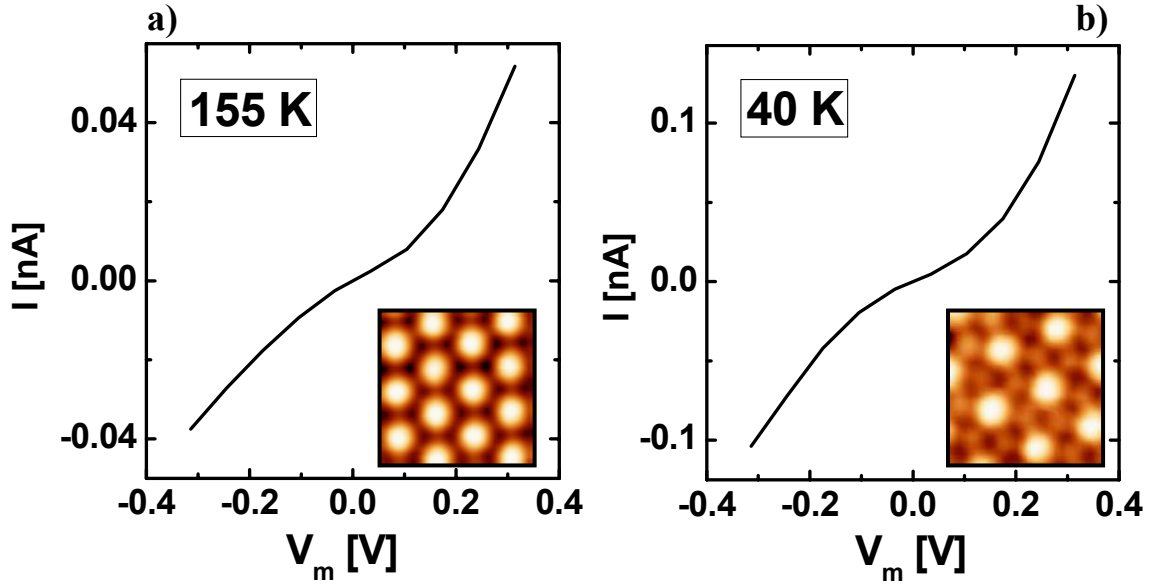


Figura 3.19. Espectros STS promedio adquiridos por encima (a) y por debajo (b) de la transición de fase. El promedio se realizó a partir de las curvas obtenidas en experimentos CITS realizados en las imágenes insertadas en cada una de las gráficas. Condiciones de túnel de adquisición de la imagen topográfica de control $V_m = -1.5$ V, $I_t = 1.0$ nA (a) y $V_m = -1.5$ V, $I_t = 0.5$ nA (b). Tamaño de la imagen 2.3×2.3 nm² (a), 3.0×3.0 nm² (b).

adátomos de Pb bajos, siendo prácticamente cero en el caso del Pb alto. Por tanto, todo parece indicar que en el sistema Pb/Si(111) la estructura de bandas de superficie es similar al caso del Sn/Ge(111), pudiéndose asociar la banda de menor energía de ligadura al adátomo de Pb alto y las dos de mayor energía de ligadura a los adátomo de Pb bajos.

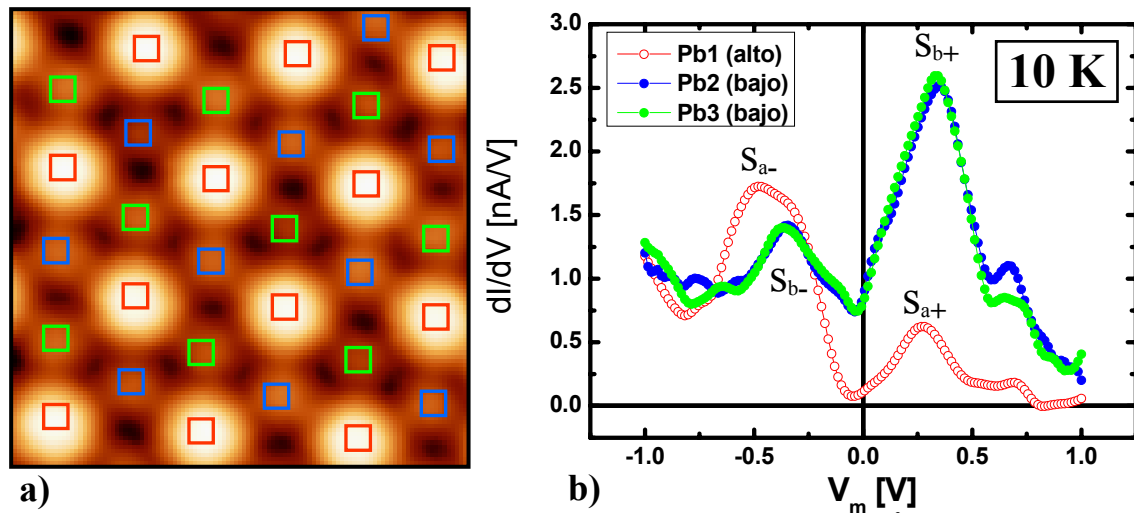


Figura 3.20. Experimento CITS realizado a 10 K en la región de 3.5×3.5 nm² que se muestra en la imagen topográfica de control (a). (b) Espectros de conductancia dI/dV correspondientes a cada uno de los tres átomos de Pb de la celda unidad (3×3). Cada uno de los espectros es el resultado de promediar las curvas dI/dV obtenidas en los átomos del mismo tipo de la región (a), más concretamente en los cuadrados marcados en (a). Las etiquetas S indican la posición de los picos de los espectros más cercanos al nivel de Fermi (los subíndices a y b se refieren a átomo alto y bajo respectivamente, y los subíndices + y - indican a su vez estados vacíos y ocupados). Condiciones de túnel de la imagen topográfica de control: $V_m = -1.0$ V; $I_t = 1.0$ nA.

Con el fin de confirmar esta hipótesis, se obtuvo la estructura de bandas de superficie mediante el código FIREBALL96 (la estructura atómica del estado fundamental obtenida mediante este eficiente método es prácticamente igual a la obtenida mediante ondas planas). Como puede verse en la figura 3.21a, esta estructura de bandas de superficie se asemeja bastante a la obtenida en el sistema Sn/Ge(111). El origen atómico de cada una de las bandas se obtuvo a partir de los correspondientes orbitales de los adátomos de Pb. Tal y como se deducía de los datos experimentales de STM, la banda de mayor energía de ligadura proviene fundamentalmente del enlace colgante del adátomo de Pb alto, mientras que las otras dos bandas de menor energía de ligadura tienen su origen principalmente en los enlaces colgantes de los adátomos de Pb bajos. También se calculó la LDOS en cada adátomo de Pb. Como se aprecia en la figura 3.21b, el aspecto general de la LDOS calculada es bastante similar al obtenido experimentalmente en los espectros de conductancia túnel.

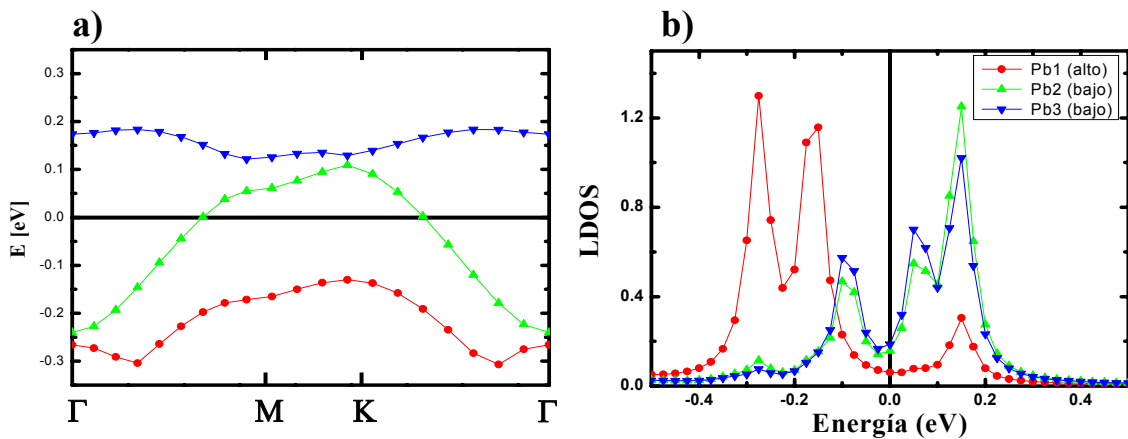


Figura 3.21. Estructura electrónica de la superficie Pb/Si(111)-(3 x 3): (a) Estructura de bandas de superficie, a lo largo de las direcciones de simetría en la SBZ de la (3×3) , obtenida de los cálculos LDA. Las tres bandas tienen como origen los enlaces colgantes del adátomo de Pb alto (la de mayor energía de ligadura) y de los dos adátomos de Pb bajos. (b) Densidad de estados localizada en cada uno de los tres adátomos de Pb de la celda unidad (3×3) .

Finalmente se simularon las imágenes de STM de estados ocupados y vacíos mediante FIREBALL96. Al igual que en los sistemas Pb/Ge(111) y Sn/Ge(111), las imágenes experimentales de STM adquiridas a doble polaridad en el sistema Pb/Si(111) tienen una apariencia complementaria: las imágenes de estados ocupados muestran uno de cada tres adátomos de Pb más brillante, mientras que en las imágenes de estados vacíos ese mismo adátomo de Pb aparece más oscuro que los otros dos. La simulación se realizó en el modo de corriente constante empleando una punta de W y con unas condiciones de túnel igual que las experimentales ($V_m = \pm 0.5$ V, $I_t = 1$ nA). En la figura 3.22 se muestra una comparación con imágenes de STM experimentales adquiridas en

el transcurso de la presente tesis doctoral. Además, en las figuras 3.22e y 3.22f, se muestran los perfiles experimentales y teóricos a lo largo de las líneas marcadas en las correspondientes imágenes de estados ocupados (3.22e) y vacíos (3.22f), a fin de poder hacer una comparación cuantitativa. Como puede apreciarse existe un muy buen acuerdo entre las simulaciones y el experimento.

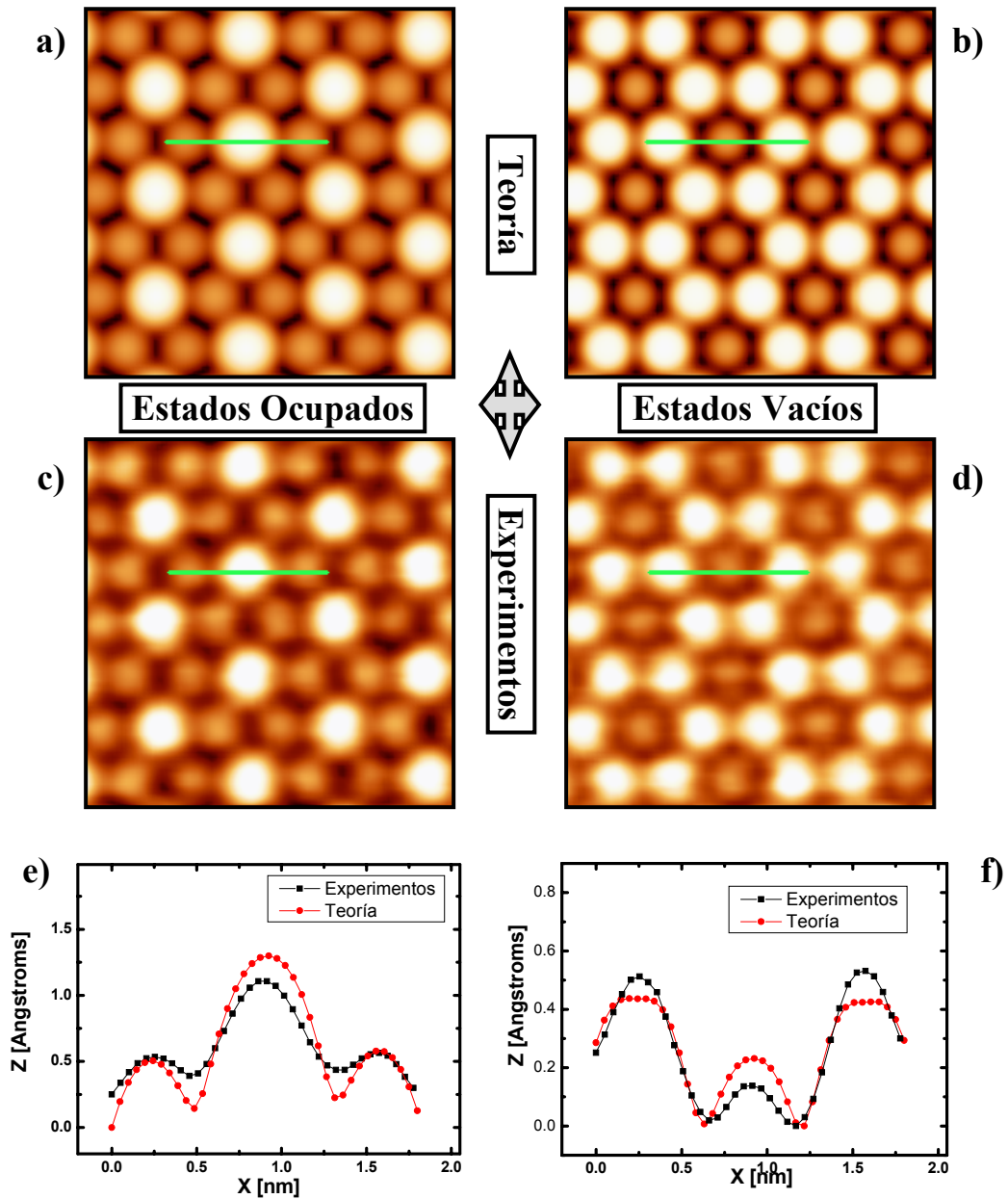


Figura 3.22. (a)-(d) Imágenes de corriente constante a doble polaridad obtenidas de forma teórica empleando el código FIREBALL96 (a), (b) y experimentalmente (c), (d). En las gráficas (e), (d) se comparan los perfiles experimentales y simulados obtenidos a lo largo de las líneas marcadas en las imágenes de la correspondiente columna (la columna de la izquierda muestra estados ocupados y la de la derecha estados vacíos). Las imágenes experimentales se adquirieron de forma simultánea a 40 K. Las condiciones de túnel para los datos teóricos y experimentales son las mismas: $V_m = -0.5$ V, $I_t = 1.0$ nA. Tamaño de las imágenes 4.0×4.0 nm².

En resumen, los cálculos DFT muestran que el estado fundamental del sistema $1/3$ ML Pb/Si(111) es la fase (3×3) . Además, la estructura electrónica y las imágenes simuladas concuerdan muy bien con los datos experimentales, todo lo cual confirma el carácter intrínseco de la transición de fase.

3.2.6 Influencia de los defectos

Hasta ahora todo el análisis experimental que he mostrado ha sido realizado en las zonas libres de defectos pero, gracias a la especial morfología de nuestras muestras, hemos podido estudiar las zonas defectuosas de forma independiente y así analizar la influencia de los defectos puntuales en la transición de fase. El papel jugado por los defectos puntuales ha sido estudiado de forma detallada para el caso del Sn/Ge(111) [Melechko 1999, Weitering 1999, Melechko 2000, Melechko 2001, Petersen 2002b], llegando éstos a ser considerados como los responsables de la transición de fase. Se asumió que la influencia de los defectos en el sistema Sn/Ge(111) era exportable al resto de sistemas que presentaban la transición de fase. Con el fin de contrastar esa hipótesis, hemos analizado el papel jugado por los defectos en el sistema Pb/Si(111) siguiendo los resultados obtenidos para el caso del Sn/Ge(111).

En primer lugar hemos investigado la posibilidad de que a partir de los defectos puntuales se originase una modulación exponencialmente atenuada con simetría (3×3) que fuese la responsable de la periodicidad (3×3) observada en la superficie a baja temperatura. Para ello hemos seguido el análisis realizado por Melechko y colaboradores [Melechko 1999, Weitering 1999, Melechko 2000] para el sistema Sn/Ge(111). Melechko y colaboradores afirmaron que a partir de los defectos se originaba una modulación con simetría (3×3) exponencialmente atenuada, que estaba caracterizada por una longitud de decaimiento (L) dependiente de la temperatura. Mediante un sencillo modelo simulaban sus imágenes de STM a distintas temperaturas y, comparando estas imágenes simuladas con sus datos experimentales, fueron capaces de obtener la longitud de decaimiento en función de la temperatura. Hallaron que el inverso de esta longitud de decaimiento era lineal con la temperatura, con lo que propusieron que la temperatura crítica de una superficie libre de defectos vendría dada por la extrapolación del inverso de esa longitud de decaimiento a cero (70 K para el caso del Sn/Ge(111)) y que la temperatura crítica que se observaba experimentalmente era aquella para la cual la longitud de decaimiento coincidía con la distancia promedio entre

defectos. En trabajos posteriores han ido refinando su sencillo modelo inicial para la simulación de imágenes de STM mediante modelos como el “modelo de compensación de carga” [Melechko 2001] o interpretando las imágenes de STM en términos de modos localizados de fonones congelados por los defectos [Petersen 2002b]. Dado que la conclusión final de todos ellos es similar a la inicial: los defectos crean una modulación del sustrato con periodicidad (3 x 3) caracterizada por una longitud de decaimiento que a una determinada temperatura se hace infinita y origina que la superficie tenga la correspondiente simetría (3 x 3), vamos a realizar el análisis para el caso del Pb/Si(111) siguiendo el sencillo modelo inicial. En este modelo la intensidad de las imágenes de STM viene dada por una función prueba que incluye la periodicidad ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$), primer sumando de la ecuación (3.1), modulada por la suma de tres ondas sinusoidales exponencialmente atenuadas que tienen una periodicidad (3 x 3) y que se originan en cada uno de los N defectos puntuales de la imagen:

$$I(\vec{r}) = A \cdot \sum_{i=1}^3 \cos(\vec{k}_i^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})} \cdot \vec{r}) + \sum_{j=1}^N A_j \cdot \exp\left(-\frac{|\vec{r} - \vec{r}_j|}{L}\right) \cdot \sum_{m=1}^3 \cos(\vec{k}_m^{(3 \times 3)} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j) + \phi_j), \quad (3.1)$$

donde se ha escogido $A_j = A$ y $\phi_j = \pi$ (válido para defectos consistentes en adátomos sustitucionales).

De este modo, el único parámetro ajustable para simular las imágenes experimentales de STM a distintas temperaturas será la longitud de decaimiento L (que es precisamente lo que queremos hallar) [Custance 2002b].

En la parte superior de la figura 3.23a muestro imágenes experimentales de STM representativas de cada una de las temperaturas para las que hemos considerado tener una estadística razonable. Debajo de ellas represento la simulación de estas imágenes con su apropiada longitud de decaimiento (que varía con la temperatura).

En la figura 3.23b muestro el inverso de la longitud de decaimiento en función de la temperatura. Como puede verse, si se realiza un ajuste lineal de los datos y se extrapola a cero, la temperatura crítica resultante es negativa (lo que lógicamente no tiene significado físico) con lo que el análisis realizado para el Sn/Ge(111) no es directamente extensible al caso del Pb/Si(111).

Además, los valores de la longitud de decaimiento para el sistema Pb/Si(111) son mucho menores que los del sistema Sn/Ge(111) para cualquier temperatura (Fig. 3.24c, 3.24d). Como se aprecia en la figura 3.24, donde se compara ambos sistemas mostrando dos imágenes medidas en el transcurso de esta tesis en los sistemas

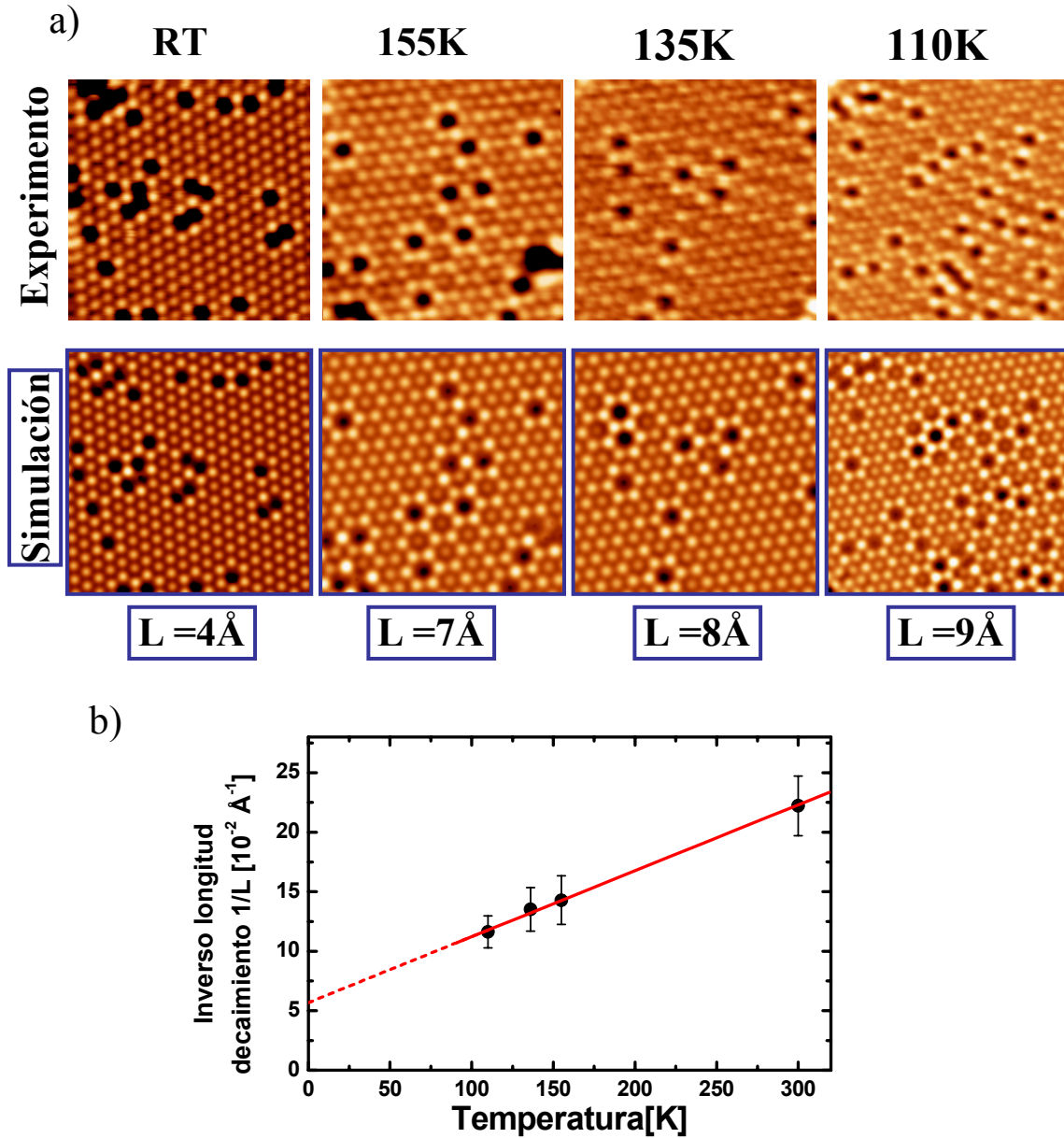


Figura 3.23. (a) Comparación entre imágenes experimentales y simulación de imágenes de STM a distintas temperaturas usando el sencillo modelo propuesto por Melechko y colaboradores [Melechko 1999] para obtener la longitud de decaimiento (L) en función de la temperatura. (b) Gráfica del inverso de L en función de la temperatura. La extrapolación a cero del ajuste lineal de los datos (marcada con la línea continua-discontinua) tendría lugar a temperaturas negativas.

Sn/Ge(111) y Pb/Ge(111) a temperatura ambiente, la longitud de decaimiento de las modulaciones producidas por los defectos es mucho menor para el Pb/Si(111). Mientras que a temperatura ambiente en el Pb/Si(111) los defectos sólo modifican la superficie a primeros vecinos (3.24b), en el caso del Sn/Ge(111), incluso a temperatura ambiente (más de 200 K por encima de T_c), se pueden ver observar grandes regiones de (3×3) estabilizadas por la presencia de los defectos (3.24a). El valor de la longitud de decaimiento a temperatura ambiente para el Sn/Ge(111) es incluso mayor que el obtenido a 110 K para el caso del Pb/Si(111).

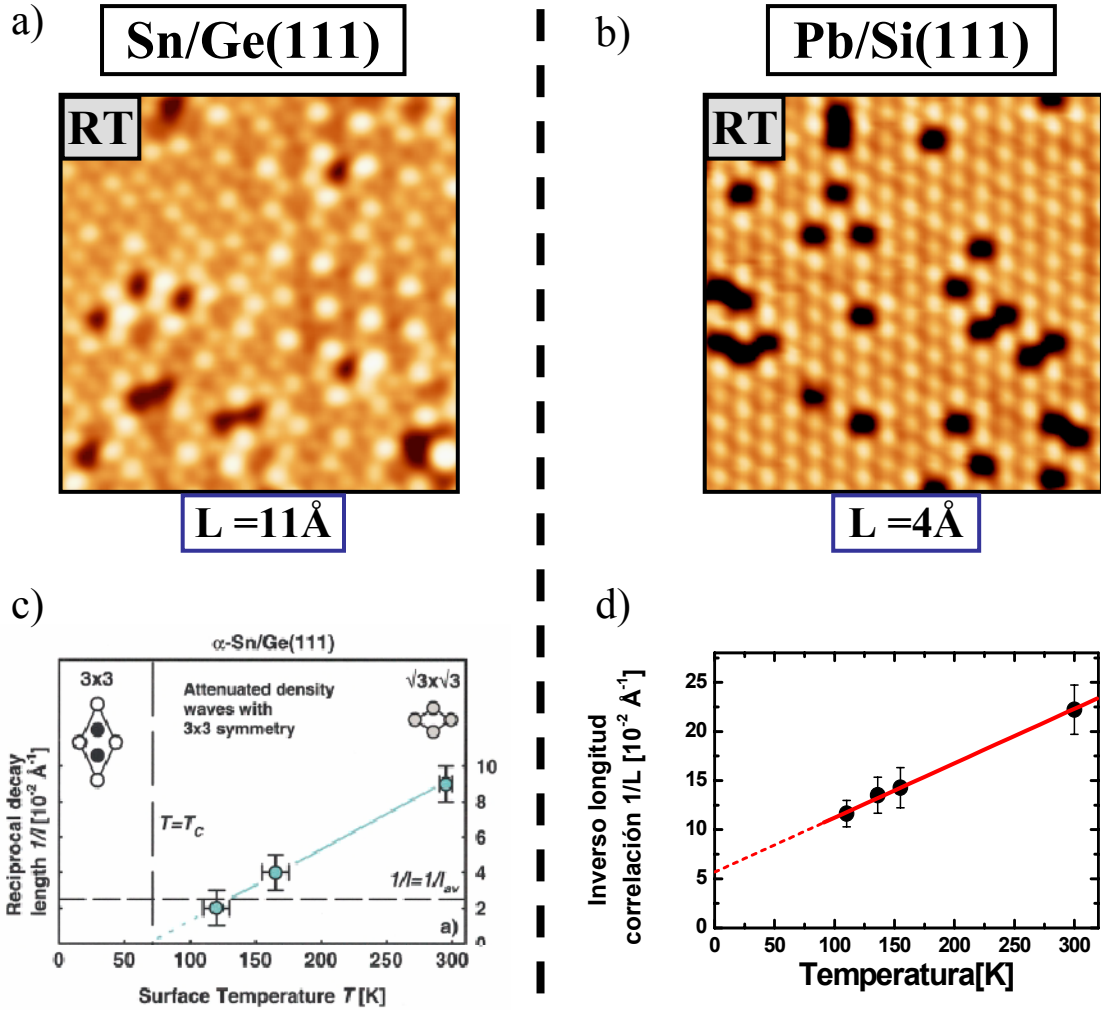


Figura 3.24. (a), (b) Imágenes de STM a RT en los sistemas Sn/Ge(111) (a) y Pb/Si(111) (b) donde se puede apreciar que la longitud de decaimiento (L) es mucho menor en el caso del Pb/Si(111). (c), (d) Gráficas que muestran el inverso de L en función de la temperatura para el Sn/Ge(111) (c) y para el Pb/Si(111) (d). Tamaños de las imágenes: $12 \times 12 \text{ nm}^2$ (a) y $10 \times 10 \text{ nm}^2$ (b). Voltaje de muestra, -1.5 V y corriente de túnel 0.2 nA para (a) y (b). Gráfica (c) adaptada de la referencia [Melechko 1999].

En segundo lugar hemos analizado el posible movimiento de los defectos a temperaturas cercanas a la transición. En el Sn/Ge(111) Melechko y colaboradores [Melechko 1999, 2000, Melechko 2001] afirmaron que existía una interacción entre defectos con la periodicidad (3×3). Sostenían que esta interacción era responsable de una reubicación de los defectos puntuales que pasaban de estar situados de forma aleatoria a temperatura ambiente a ordenarse conforme a una subred de panal de abeja, con periodicidad (3×3) a baja temperatura. Según ellos, la redistribución de los defectos a baja temperatura consistía en que éstos evitaban estar situados en los átomos altos de la (3×3), es decir, en una imagen de estados ocupados a baja temperatura los defectos sustitucionales “preferían” situarse en las posiciones correspondientes a los átomos oscuros. En consecuencia, afirmaron que existía otra transición de fase orden-desorden con respecto a los defectos y que esta transición de fase era de primer orden.

Para detectar el hipotético movimiento de los defectos, Melechko y colaboradores realizaron un complejo análisis estadístico de las imágenes de STM medidas a distintas temperaturas. Es importante resaltar que estas imágenes a distintas temperaturas correspondían a distintas regiones y posiblemente a distintas muestras. Este análisis estadístico consistía en reproducir una región de la muestra con un número de defectos dado (ver figura 3.25a en la que se simula una imagen de $21 \times 21 \text{ nm}^2$ con $\sim 4\%$ de defectos sustitucionales situados de forma aleatoria). Una vez que se tenía esta imagen se situaba encima un área que contenía 12×12 átomos, que se denomina área de muestreo (AM), como la marcada en la Fig. 3.25a. Dentro de cada AM se trazan tres subredes hexagonales con periodicidad (3×3) correspondientes a los tres posibles dominios. En cada AM hay un número dado de defectos puntuales (en este caso 7), y para cada una de las tres subredes del AM habrá un número determinado de defectos que coincidan con esa subred (en nuestra figura son: 1 en el caso de la rejilla a, 3 en el caso de la rejilla b, y 3 para la rejilla c). Como se supone que los defectos tienden a evitar situarse en las posiciones de los átomos altos, la subred con el menor número de defectos marcará las posiciones de los átomos altos de la (3×3) y la etiquetaremos como subred A. Ahora se anota el número de defectos que hay en esa subred A (1 para nuestro ejemplo) y se divide por el número total de defectos que había en el AM. De este modo, se obtiene la fracción n_{il} de defectos situados en posiciones de átomos altos del AM i perteneciente a la imagen l (en este ejemplo $n_{il} = 1/7$).

$$n_{il} = \frac{\min(N_a^{il}, N_b^{il}, N_c^{il})}{N_a^{il} + N_b^{il} + N_c^{il}}, \quad i = 1, \dots, N_S, \quad l = 1, \dots, N_I, \quad (3.2)$$

donde $N_a^{il}, N_b^{il}, N_c^{il}$, son el número de defectos en cada una de las subredes a, b y c, respectivamente, N_I es el número de AM y N_S es el número total de imágenes.

Para cada una de las temperaturas estudiadas se reproducen 15 imágenes de STM en cada una de las cuales se “sitúan” de forma aleatoria 25 áreas de muestreo. Para tener una idea de cuál es la probabilidad de que los defectos se sitúen o no en la subred formada por los átomos altos, se anota el número de AM con un valor n_{il} en un histograma formado por seis columnas etiquetadas como $j, j=1, \dots, 6$. Como n_{il} siempre estará entre 0 y $1/3$, cada columna representa un rango de anchura $1/18$, es decir, la columna $j=1$ cubre las AM para las cuales $0 \leq n_{il} < 1/18$, $j=2$ se corresponde con $1/18 \leq n_{il} < 2/18$ etc. De forma general, la contribución p_j^{il} del AM i seleccionada de la imagen l a la columna j , se puede escribir de la forma:

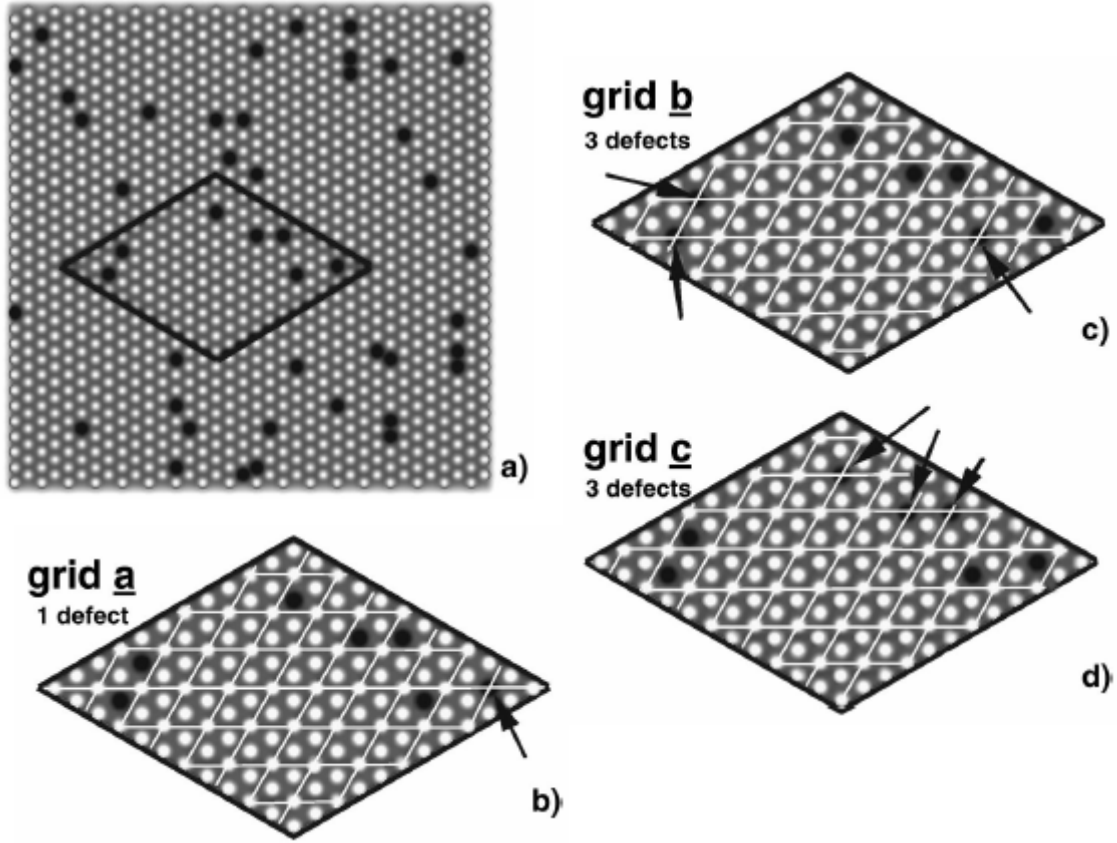


Figura 3.25. (a) Modelo de bolas de una superficie $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ con defectos de Ge aleatoriamente distribuidos. Los círculos blancos representan átomos de Sn y los negros defectos de Ge. Se marca un área de muestreo de 12×12 átomos. (b)-(d) Zoom del área de muestreo marcada en (a) con tres rejillas marcando los tres posibles dominios (3×3) existentes en una estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. Las flechas indican los defectos que coinciden con la rejilla (3×3) . Figura adaptada de la referencia [Melechko 2000].

$$p_j^{il} = \begin{cases} 1 & \text{si } \frac{j-1}{18} \leq n_{il} \leq \frac{j}{18} \\ 0 & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad j = 1, \dots, 6. \quad (3.3)$$

Finalmente, realizando estadística con todos los datos se obtiene el porcentaje $P(j)$ de AM en la columna j :

$$P(j) = \frac{1}{N_I N_S} \sum_{i,l} p_j^{il}. \quad (3.4)$$

Lógicamente $\sum_j P(j) = 1$. El caso $j=1$ merece especial atención ya que se corresponde con que la probabilidad de encontrar un defecto en la posición de un átomo alto es casi nula, que es lo que según Melechko y colaboradores sucede a baja temperatura. Por tanto, esperaríamos que a baja temperatura la columna $j=1$ fuese bastante alta.

En la figura 3.26 se muestran los resultados obtenidos por Melechko y colaboradores para el Sn/Ge(111). En la parte izquierda se pueden ver los resultados del análisis de los datos experimentales a 55 K (a) y a temperatura ambiente (c). Como

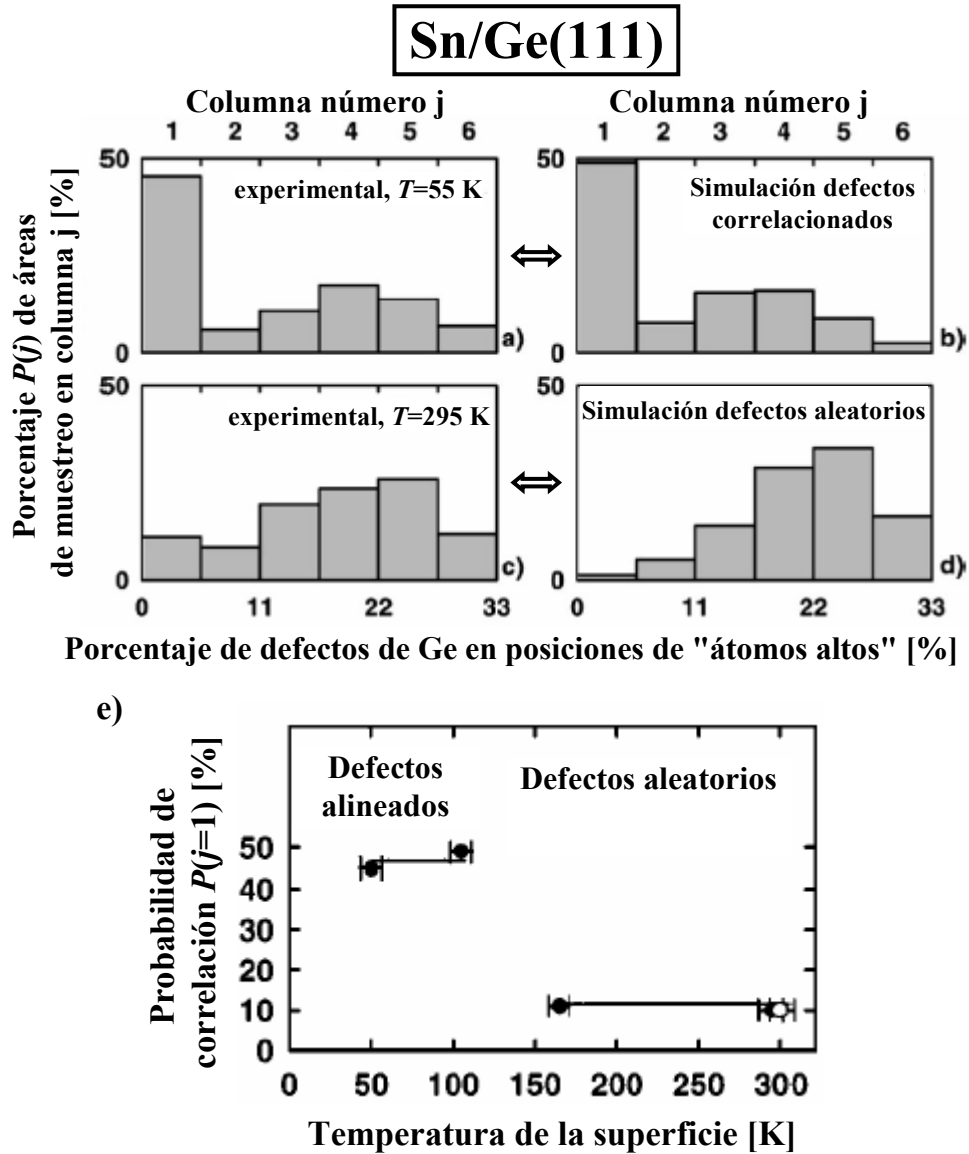


Figura 3.26. Probabilidad de encontrar un cierto porcentaje de defectos en los máximos de la (3×3) deducida del análisis estadístico de las imágenes en el sistema Sn/Ge(111) (ver texto). (a) Resultado para las imágenes experimentales de STM adquiridas a 55 K. (b) Resultado obtenido a partir de una simulación de una distribución de defectos que nunca están en los máximos de la (3×3) pero que tiene en cuenta la existencia de dominios. (c) Análisis de las imágenes experimentales de STM obtenidas a RT. (d) Resultado obtenido a partir de una simulación donde los defectos están aleatoriamente distribuidos. (e) Dependencia con la temperatura de la probabilidad de correlación $P(j=1)$. Los puntos se obtienen (del valor de la 1ª columna) después de realizar el análisis estadístico de las imágenes a la correspondiente temperatura. El punto blanco a 300 K corresponde a un experimento donde primero se enfrió la muestra a 30 K y posteriormente se calentó hasta RT. Figura adaptada de la referencia [Melechko 2000].

puede observarse ambas distribuciones son completamente distintas y a 55 K la probabilidad de $j=1$ ronda el 50% mientras que a RT es $<10\%$. En la parte de la derecha se han representado las distribuciones correspondientes a una simulación en la cual los defectos estaban situados de forma aleatoria (d) y a una simulación en la que los defectos se situaban siempre en los átomos bajos (b) (incluye el efecto de la existencia de distintos dominios). Como se aprecia, los datos de baja temperatura coinciden

bastante bien con esta última simulación mientras que los de RT lo hacen con la distribución aleatoria.

Este resultado, obtenido tras el complejo análisis estadístico de sus imágenes de STM, fue el que hizo afirmar a Melechko y colaboradores que los defectos tenían que haber cambiado su posición al pasar de baja temperatura (defectos correlacionados) a temperatura ambiente (defectos aleatorios). En la figura 3.26e muestro el análisis que realizaron a varias temperaturas, según el cual, además, sugirieron que el movimiento de los defectos sustitucionales era reversible.

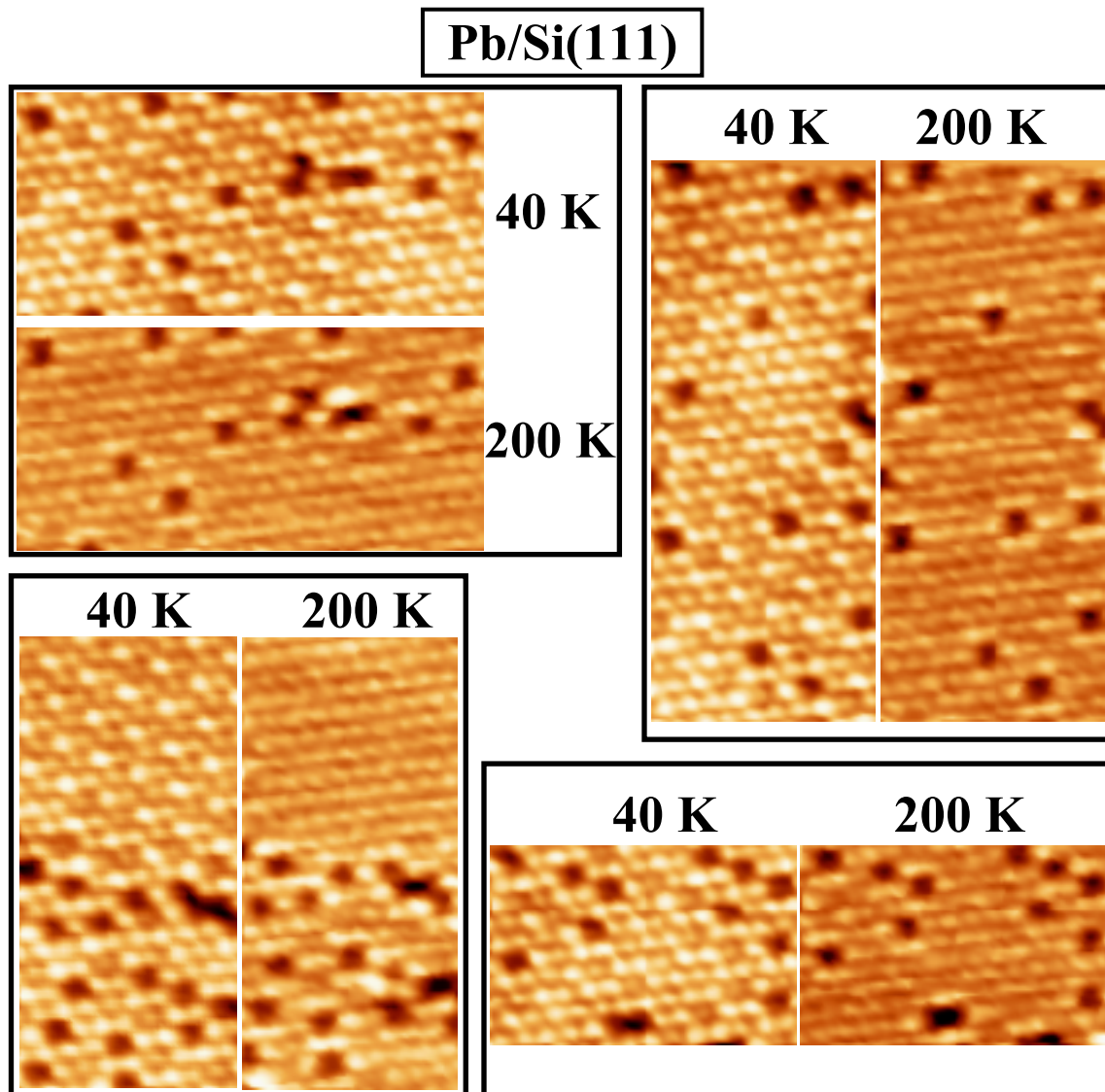


Figura 3.27. Varios pares de imágenes de STM que muestran exactamente las mismas regiones defectuosas a 40 K y a 200 K. Ninguno de los defectos puntuales modifica su posición cuando se cambia la temperatura. Voltaje de muestra, -1.5 V y corriente de túnel, 0.1 nA para todas las imágenes.

Para investigar un hipotético movimiento de los defectos sustitucionales de Si en el sistema Pb/Si(111) debido a una interacción defecto-defecto, hemos aprovechado nuestra capacidad para variar la temperatura de la muestra manteniéndonos en la misma

región de la superficie. Hemos seguido la evolución de la muestra en las “zonas defectuosas” en un intervalo de temperaturas entre 40 y 200 K. Para evitar efectos de enfriamiento rápido, el ritmo de variación de la temperatura ha sido siempre menor que 0.3 K/min (este ritmo es mucho mas lento que el empleado para el Sn/Ge(111) por Melechko y colaboradores que es de 4 K/min [Melechko 2000]). Nunca hemos detectado ningún movimiento de los defectos sustitucionales en ninguna de nuestras medidas. Como ejemplo, en la figura 3.27 mostramos varios pares de imágenes de STM medidas exactamente en las mismas regiones de la muestra a 40 K y 200 K en las que se puede ver que ninguno de los defectos puntuales ha variado su posición.

Estos experimentos dejan claro que los defectos sustitucionales no se mueven cuando se varía la temperatura de la muestra desde temperaturas mucho menores (40 K) que la crítica, hasta temperaturas mucho mayores (200 K) o viceversa. Aún así, cabría preguntarse si los defectos podrían haberse movido a más altas temperaturas, o si los defectos, a pesar de no moverse, ya están alineados con la periodicidad (3×3) a temperatura ambiente. Para comprobar esto realizamos el mismo análisis estadístico que el llevado a cabo por Melechko y colaboradores para el Sn/Ge(111) y que he explicado con detalle anteriormente. En nuestro caso analizamos imágenes a temperatura ambiente y a 40 K como las que se pueden ver en la figura 3.28.

Como se aprecia en las figuras 3.28c y 3.28d, donde se muestran las distribuciones de defectos a temperatura ambiente y 40 K respectivamente, tanto la distribución para temperatura ambiente como para 40 K son perfectamente compatibles con la simulación de distribución aleatoria de defectos (Fig. 3.26d), además, ambas difieren enormemente de la simulación con defectos ordenados en una subred de panal de abeja (Fig. 3.26b) ya que $P(j=1)$ dista mucho de llegar al 50% en ambos casos. Todo esto significa que para el intervalo de temperaturas que va desde 300 K a 40 K los defectos sustitucionales son inmóviles y están distribuidos de forma aleatoria. Por tanto, en el sistema Pb/Si(111) no hay evidencia de una interacción defecto-defecto de largo alcance (de haberla ésta tendría que ser demasiado débil como para inducir el salto de un defecto de Si sustitucional).

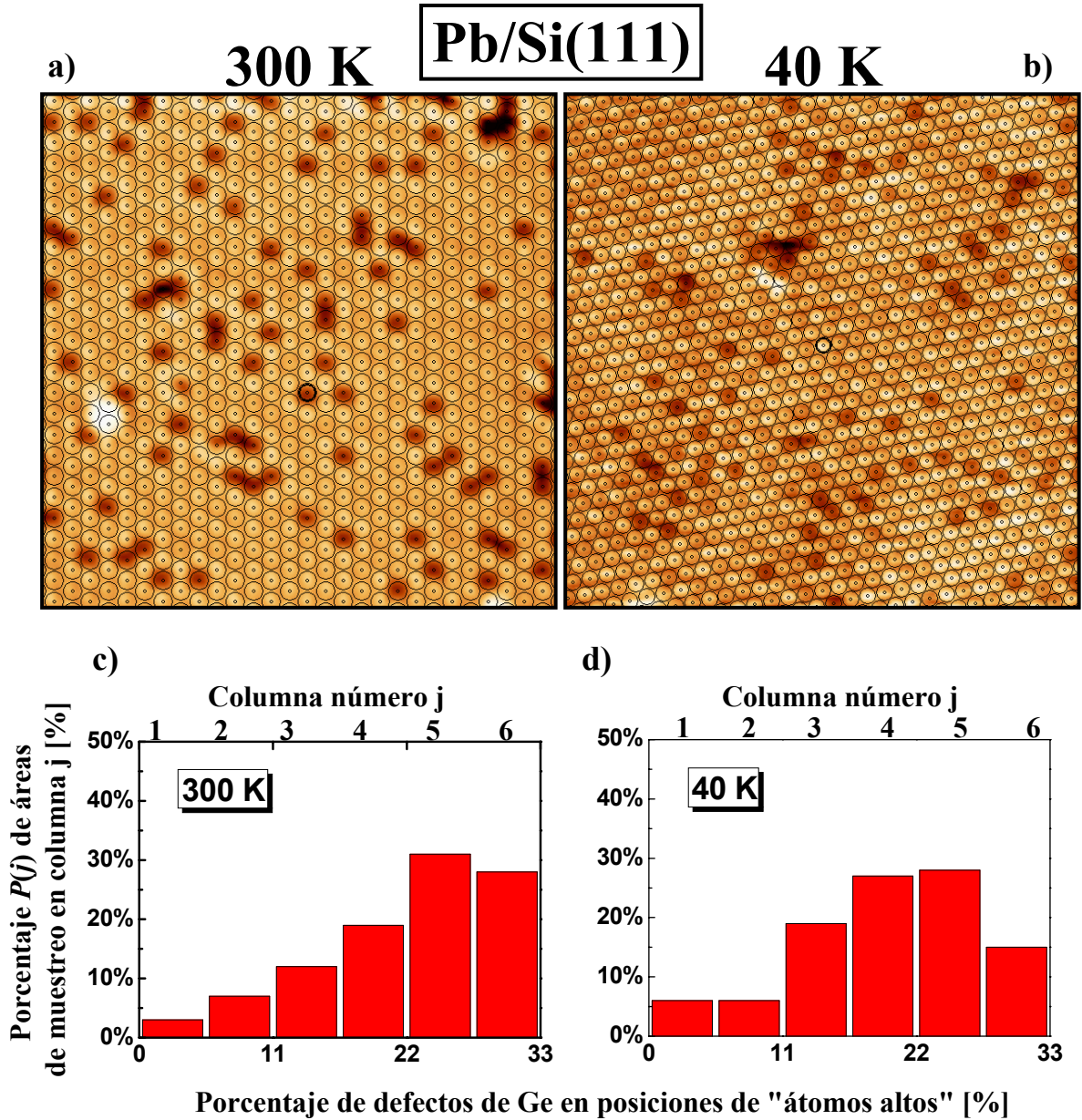


Figura 3.28. (a), (b) Imágenes de STM representativas de las regiones defectuosas a RT (a) y LT (b), a las cuales se les ha superpuesto una red ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$). (c), (d) Probabilidad de encontrar un cierto porcentaje de defectos en los máximos de la (3×3) deducida del análisis estadístico de las imágenes de STM (ver texto) a RT (c) y a 40 K (d). Ambas son perfectamente compatibles con la distribución obtenida a partir de la simulación con defectos distribuidos aleatoriamente (ver Fig. 3.26d).

Resumiendo, a pesar de que hemos observado que los defectos puntuales pueden estabilizar localmente la fase de baja temperatura (3×3) y de ese modo incrementar la temperatura crítica para una región defectuosa (ver Fig.3.14c), se han detectado longitudes de decaimiento muy cortas con una menor dependencia con la temperatura que en el sistema Sn/Ge(111). Además, se ha visto que estos defectos son inmóviles entre 300 y 40 K con lo que una hipotética interacción de largo alcance entre defectos sería demasiado débil como para alinearlos a baja temperatura. Todos estos resultados refuerzan el carácter intrínseco de la transición de fase y descartan a los defectos

3.2 Carácter intrínseco de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ en Pb/Si(111)

puntuales como la fuerza motriz fundamental de la transición de fase para el sistema Pb/Si(111).

3.3 El sistema α -Pb/Ge(111) a baja temperatura: Existencia de la fase (3 x 3) a 10 K

Una de las cuestiones fundamentales a la hora de entender el comportamiento de los sistemas que presentan transiciones de fase en 2D es conocer cuál es su estado fundamental a baja temperatura. Esta cuestión de carácter general es de particular importancia para la familia de sistemas formados por las fases de $1/3$ de ML de Pb o Sn sobre la superficie (111) de Si o Ge donde, a pesar de la gran cantidad de trabajos realizados existe aún cierta controversia. Hasta el año 2003 existía un consenso generalizado en cuanto a que el estado fundamental de estos sistemas era la fase (3 x 3), pero muy recientemente Guo y colaboradores [Guo 2005] han notificado la existencia de una nueva transición de fase a muy baja temperatura ($T_c \sim 76$ K) en el sistema α -Pb/Ge(111) debido a la cual la superficie evoluciona desde una simetría (3 x 3) (para $T > T_c$) a una fase desordenada de tipo “vítrea” (para $T < T_c$). Esta transición de fase, descubierta y experimentalmente caracterizada usando sólo imágenes de STM de estados ocupados, había sido predicha teóricamente poco tiempo antes el mismo grupo [Shi 2003] como consecuencia del delicado balance entre dos fuerzas motrices: la interacción de largo alcance mediada por los electrones y el estrés elástico impuesto por el sustrato.

En esta sección mostrare el estudio que hemos realizado mediante STM a baja temperatura acerca de esta nueva transición de fase. En esta investigación hemos detectado varios hechos desconcertantes. Primero, hemos observado que los defectos puntuales son inmóviles, lo que contradice suposiciones anteriores. Segundo, nuestros datos de STM a 10 K, la temperatura más baja nunca usada para este sistema, muestran que mientras que las imágenes de estados ocupados tienen la apariencia de una fase “vítrea” sin orden a largo alcance, las imágenes de estados vacíos revelan una red de panal de abeja con periodicidad (3 x 3). Tercero, a 40 K coexisten grandes regiones que presentan la periodicidad (3 x 3) a ambas polaridades con regiones que muestran desorden sólo a estados ocupados. Y cuarto, es posible inducir cambios reversibles entre las fases (3 x 3) y desordenada simplemente incrementando la corriente de túnel cuando se mide a estados ocupados. Todos estos resultados cuestionan seriamente la naturaleza y/o existencia de la nueva fase desordenada a baja temperatura.

3.3.1 Predicción y descubrimiento de una nueva transición de fase

Hace tan solo dos años Shi y colaboradores [Shi 2003] predijeron que en los sistemas que presentaban la transición de fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \Leftrightarrow 3 \times 3$ podía existir una nueva transición a una fase desordenada de tipo “vítrea” si se disminuía aún más la temperatura de la muestra. Según ellos, en este tipo de sistemas existe una competición entre la interacción indirecta adátomo-adátomo mediada por los electrones de conducción (que intenta promover la reconstrucción de la superficie para disminuir la energía electrónica) y el estrés local que impone el sustrato (la distorsión de la red causada por el desplazamiento de los adátomos conlleva un coste de energía elástica). La relación entre estos dos tipos de fuerzas determinará la transición de fase que tengamos y, por tanto, el estado fundamental del sistema. En la figura 3.29a muestro el diagrama de fases que los autores predijeron para distintos valores de la relación *estrés impuesto por el sustrato/interacción adátomo-adátomo* (α/J_1). Como se puede ver, para valores grandes de α/J_1 (el estrés elástico es mucho mayor que la interacción adátomo-adátomo) el estado fundamental a baja temperatura sería la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, para valores intermedios lo sería la (3×3) (Fig. 3.29b) y para valores pequeños (importante contribución de la interacción mediada por los electrones metálicos) tendríamos la aparición de la nueva transición de fase que llevaría a la superficie a una estructura de tipo “vítrea” desordenada a baja temperatura (Fig. 3.29c).

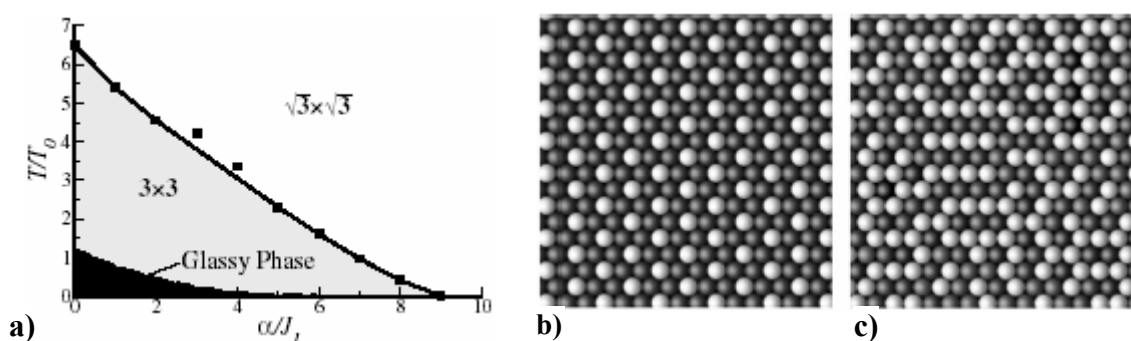


Figura 3.29. (a) Diagrama de fases teórico del sistema. (b), (c) Imágenes esquemáticas de la configuración estable para diferentes valores del cociente α/J_1 . (b) fase (3×3) para $6 \leq \alpha/J_1 < 9$; (c) fase desordenada para $\alpha/J_1 < 6$. Figura adaptada de la referencia [Shi 2003].

Solo un año después, parte de estos autores publicó junto con J. Guo [Guo 2005] que habían observado, a baja temperatura, una fase desordenada en el sistema α -Pb/Ge(111) que relacionaron con la fase de tipo “vítrea” que habían predicho. Sus observaciones se resumen en la figura 3.30: a temperatura ambiente el sistema tiene periodicidad $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ (a), si se disminuye la temperatura por debajo de unos 110 K

tiene lugar la transición de fase a la simetría (3×3) (b) y si finalmente se disminuye aún más la temperatura desaparece el orden a largo alcance y se observa una fase desordenada de tipo “vítreo” (c). Esta nueva fase desordenada se caracteriza por no existir en ella alturas preferentes para las posiciones verticales de los adátomos de Pb.

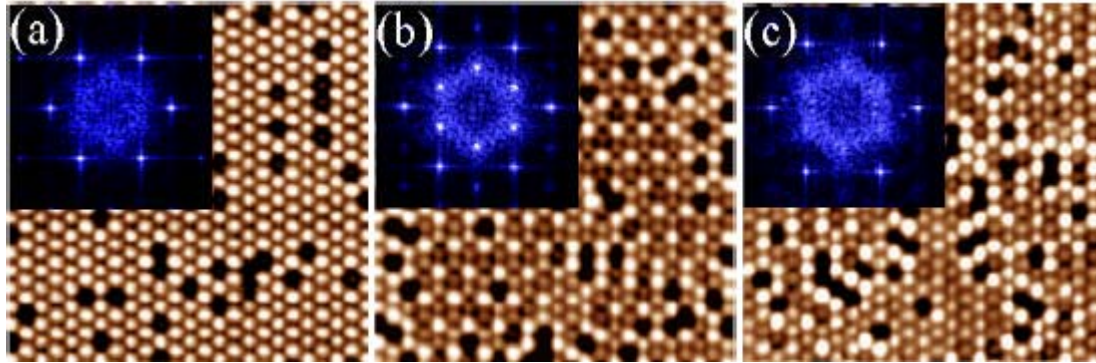


Figura 3.30. Imágenes de STM de $14 \times 14 \text{ nm}^2$ de la superficie Pb/Ge(111) a RT (a), 90 K (b) y 41 K (c). Todas las imágenes fueron adquiridas con voltaje de muestra -1.5 V y corriente de túnel 3 nA. Las FTs se muestran en los recuadros insertados en las correspondientes imágenes del espacio real. Figura adaptada de la referencia [Guo 2005].

Para caracterizar las dos transiciones de fase usan transformadas de Fourier (FT) de un modo análogo al que empleamos nosotros para el sistema Pb/Si(111). En estas FT (recuadros de Fig. 3.30) pueden verse muy claramente las dos transiciones: mientras que en las tres fases aparece el hexágono de puntos correspondiente a la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, los puntos hexagonales de la (3×3) aparecen difusos para la superficie plana $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ a RT (a), se vuelven intensos y marcados para la superficie corrugada con orden (3×3) (b), y vuelven a tornarse borrosos para la superficie aleatoriamente corrugada a 41 K (c). Para cuantificar estas dos transiciones definen un parámetro de orden $I_{3 \times 3}/I_{\sqrt{3}}$, que es el cociente entre la intensidad de los puntos de la FT correspondientes a la (3×3) y a la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. Este parámetro de orden les sirve para determinar la temperatura de la segunda transición de fase (ver figura 3.31).

Además, según ellos la transición de fase es intrínseca y no se debe a la presencia de defectos puntuales (que en este sistema es siempre muy alta). De la inspección de sus imágenes (no realizan ningún análisis) sugieren que estos defectos puntuales deberían moverse en las dos transiciones de fase: la primera vez se ordenarían formando una subred de panal de abeja con periodicidad (3×3) (de forma análoga al caso del Sn/Ge(111)), y la segunda vez se agruparían para formar unas líneas con forma de codo.

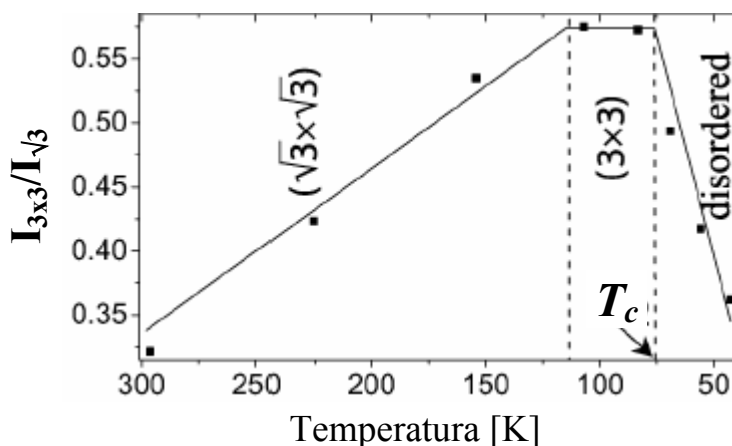


Figura 3.31. Dependencia con la temperatura del parámetro de orden $I_{3x3}/I_{\sqrt{3}}$. Figura adaptada de la referencia [Guo 2005].

Es importante resaltar que todas estas observaciones las realizaron adquiriendo imágenes de STM de estados ocupados con una corriente de túnel alta (3 nA).

3.3.2 Detalles experimentales

Cuando decidimos investigar acerca de cuál sería el estado fundamental en el sistema α -Pb/Ge(111), pensamos que sería conveniente realizar experimentos a más baja temperatura que los anteriormente realizados por Guo y colaboradores [Guo 2005]. El problema estaba en que con nuestro VT-STM la temperatura mínima que podemos alcanzar es de unos 38 K [Custance 2002a], que es solo ligeramente inferior que la más baja empleada por Guo y colaboradores [Guo 2005]. Entonces, y aprovechando que el Dr. Óscar Custance se había incorporado al grupo del Prof. S. Morita, de la Universidad de Osaka (Japón) como investigador, optamos por realizar los experimentos en la superficie α -Pb/Ge(111) en dos sistemas de UHV independientes. Todos los datos que nuestro a temperaturas entre RT y 40 K se midieron en Madrid con nuestro microscopio de temperatura variable [Custance 2002a]. Las medidas a 10 K las realicé en Osaka (Japón) en el grupo del Prof. S. Morita usando un sistema de UHV a baja temperatura que posee un microscopio combinado de microscopía de fuerzas atómicas/STM [Suehira 2001], que para los presentes experimentos se usó en el modo de STM.

La preparación de las muestras consiste en depositar a temperatura ambiente ~ 0.5 ML de Pb en una superficie limpia de Ge(111)-c(2x8) (tipo-n, resistividad a RT ≤ 0.4 Ohm·cm) para posteriormente calentar la muestra a ~ 350 °C durante cinco minutos. Mediante este procedimiento se obtienen unos patrones LEED con intensos

puntos de periodicidad ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) y las correspondientes imágenes de STM a RT muestran grandes terrazas con periodicidad ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) y una menor densidad de defectos (fundamentalmente adátomos de Ge sustitucionales) que las presentadas anteriormente en la literatura [Carpinelli 1996, Guo 2005]. Aún así, hay que reconocer que siempre teníamos una presencia significativa de estos defectos y que no fuimos capaces de crecer regiones limpias tan grandes como en el caso del Pb/Si(111).

3.3.3 Evolución del sistema α -Pb/Ge(111) en función de la temperatura desde el “punto de vista” de las imágenes de STM de estados ocupados

Las figuras 3.32a-3.32c muestran imágenes de STM de estados ocupados que resumen nuestras observaciones de la superficie 1/3 ML Pb/Ge(111) para temperaturas entre RT y 40 K. Cuando se disminuye la temperatura de RT a 95 K, tiene lugar la transición desde la fase ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) (Fig 3.32a) a la fase (3 x 3) (Fig. 3.32b) de acuerdo con los resultados existentes de STM [Carpinelli 1996]. A temperatura ambiente se aprecia una superficie plana con todos los adátomos de Pb equivalentes formando una red ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) (Fig. 3.32a). Las imágenes de estados ocupados de baja temperatura (Fig. 3.32b) se caracterizan por una red hexagonal de protuberancias brillantes con periodicidad (3 x 3), que se corresponden con una superficie corrugada donde un átomo de cada tres está ligeramente más alto que los otros dos (~ 0.4 Å) [Mascaraque 1999]. Si se disminuye aún más la temperatura, las imágenes de estados ocupados en las zonas libres de defectos muestran la desaparición de la periodicidad (3 x 3). Algunos átomos aparecen más brillantes que otros (Fig. 3.32c), pero no se puede apreciar orden a largo alcance. Como se ha señalado anteriormente, esta desaparición del orden a largo alcance en las imágenes de STM de estados ocupados ha sido interpretada por Guo y colaboradores [Guo 2005] como una transición reversible desde la (3 x 3) hasta una nueva fase desordenada de tipo “vítrea” a las más bajas temperaturas.

Gracias a que con nuestro VT-STM somos capaces de variar la temperatura de la muestra mientras medimos en el mismo lugar de la superficie con resolución atómica, es posible seguir la evolución de las imágenes de STM de estados ocupados desde la fase desordenada hasta la aparición del orden (3 x 3) mientras adquirimos películas de STM. En las figuras 3.32d-3.32e muestro un ejemplo de este tipo excepcional de

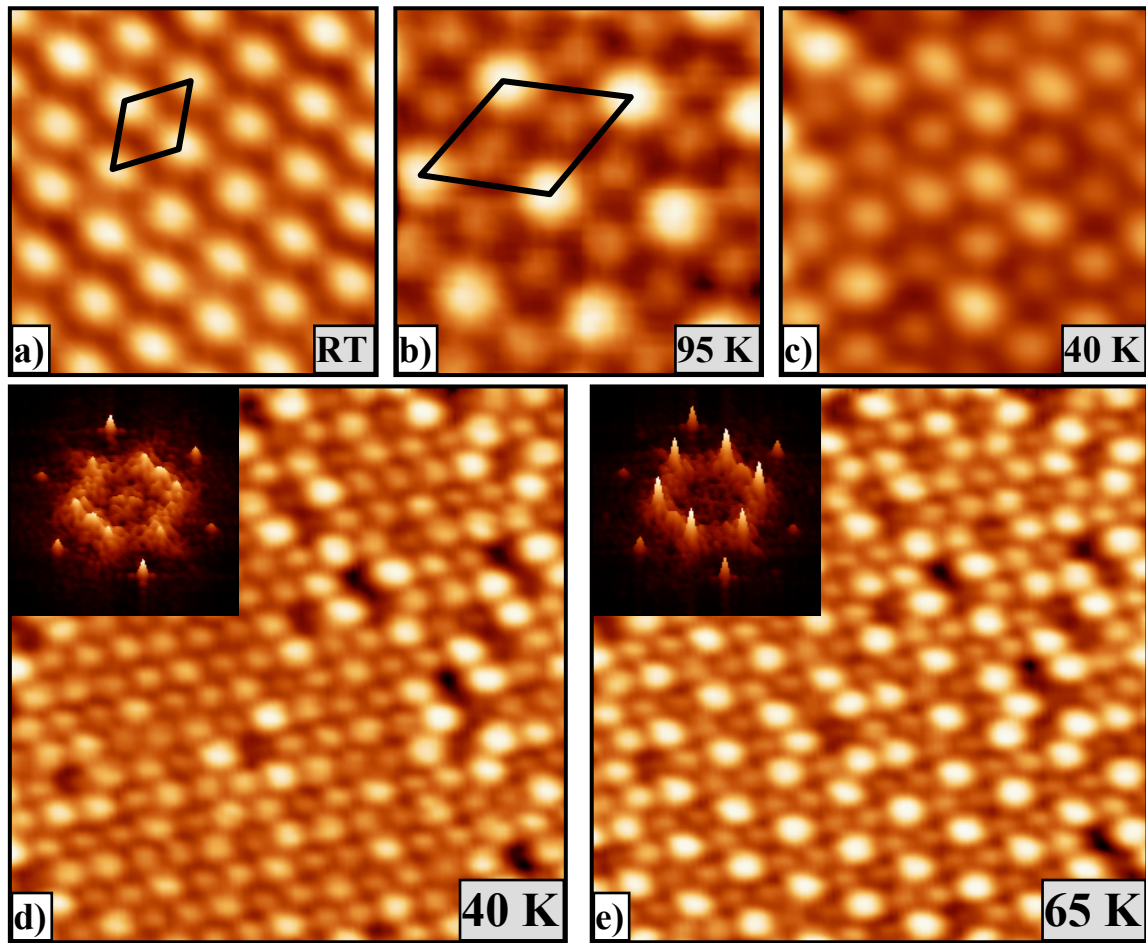


Figura 3.32. (a)-(c) Imágenes de estados ocupados de STM de la superficie α -Pb/Ge(111) medidas a RT (a), 95 K (b) y 40 K (c). En (a) y (b) se ha marcado una celda unidad de las reconstrucciones ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) y (3 x 3) respectivamente. El tamaño y voltaje de muestra es el mismo para las tres imágenes: $3.7 \times 3.7 \text{ nm}^2$ y -1.5 V . Las corrientes de túnel son: 1.0 nA (a), 0.1 nA (b) y 0.2 nA (c). (d) y (e) corresponden a dos imágenes extraídas de una película de STM medida mientras se variaba la temperatura de la muestra desde 40 K hasta 65 K. Muestran la evolución desde una estructura desordenada hasta la periodicidad (3 x 3) en exactamente la misma región de $10 \times 10 \text{ nm}^2$. El voltaje de muestra y la corriente de túnel son: -1.5 V y 0.2 nA . Los recuadros insertados en (d) y (e) muestran las FTs de las correspondientes imágenes del espacio real, donde se puede ver el incremento de la altura del pico de la (3 x 3) al cambiar la temperatura desde 40 K hasta 65 K.

películas de STM donde se midió en el mismo lugar de la superficie desde 40 K hasta 65 K. Como puede apreciarse, mientras que a baja temperatura no se observa orden de largo alcance (Fig. 3.32d), a más alta temperatura (65 K) aparece la simetría (3 x 3) (Fig. 3.32e). Esto mismo también puede apreciarse en las transformadas de Fourier de las imágenes del espacio real que nuestro en los recuadros insertados en las figuras 3.32d-3.32e, donde a 65 K vemos los puntos correspondientes a la (3 x 3) brillantes y bien definidos (e), mientras que a 40 K aparecen borrosos y de menor intensidad (d).

Todas estas observaciones están básicamente de acuerdo con los datos previos de imágenes de estados ocupados de STM a baja temperatura de Guo y colaboradores [Guo 2005].

3.3.4 ¿Son los defectos puntuales móviles?

Como se comentó en la sección anterior, una cuestión importante, aunque foco de cierta discusión, en las transiciones de fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \Leftrightarrow (3 \times 3)$ en Sn/Ge(111), Pb/Si(111) y Pb/Ge(111) es el papel jugado por los defectos puntuales (átomos sustitucionales de Ge o Si). Para el sistema Sn/Ge(111) se notificó la existencia de una fuerte interacción entre defectos con la periodicidad (3×3) que forzaba a éstos a alinearse a baja temperatura para formar una subred de panal de abeja con esta periodicidad [Weitering 1999, Melechko 2000, Seino 2004]. Sorprendentemente, como se ha demostrado en la sección anterior, en el sistema Pb/Si(111) los defectos no poseen tal movilidad. Para el sistema Pb/Ge(111) no se sabe si este alineamiento acompaña o no la transición de fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \Leftrightarrow (3 \times 3)$, aunque se ha asumido que debería existir al igual que para el Sn/Ge(111) [Guo 2005]. Para el caso de la nueva transición a la fase desordenada se ha sugerido que un segundo desordenamiento de los defectos debería acompañar a la transición para temperaturas menores que $T_c \sim 76$ K [Guo 2005]. Esta sugerencia se basa en imágenes de STM de estados ocupados medidas en diferentes regiones defectuosas por debajo y por encima de T_c . Para poder clarificar esta importante cuestión en relación a la transición de fase, hemos usado la capacidad de nuestro VT-STM para seguir de forma continua la evolución de las zonas defectuosas en función de la temperatura de la muestra.

Primero nos hemos centrado en la posibilidad de que los defectos se muevan a temperaturas cercanas a $T_c \sim 76$ K, es decir, cerca de la transición a la fase “vítrea”. La figura 3.33 resume un ejemplo típico de tales medidas en el cual se adquirieron, de forma continuada, imágenes de STM en una región defectuosa para un rango de temperaturas que va desde 40 K hasta 140 K. Aquí selecciono tres imágenes de estados ocupados a distintas temperaturas (3.33a-3.33c). Dado que en las imágenes de estados ocupados adquiridas a las más bajas temperaturas (cuando vemos un aspecto de muestra sin orden a largo alcance) no es fácil precisar la posición exacta de los defectos puntuales (ver Fig. 3.33c), también muestro una imagen de estados vacíos (3.33d) que

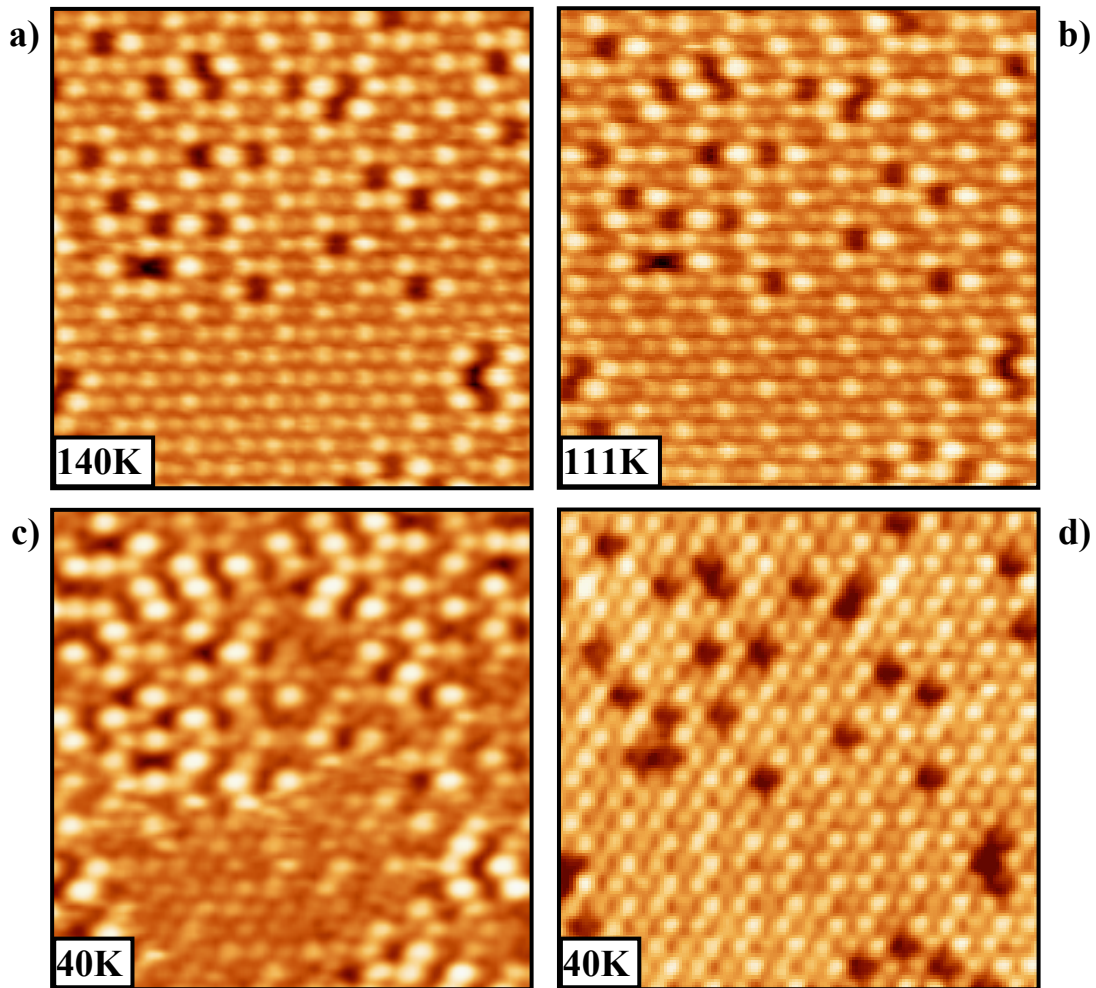


Figura 3.33. Imágenes extraídas de una película de STM medidas en exactamente la misma región de la muestra de $12 \times 12 \text{ nm}^2$ a diferentes temperaturas (140 K (a), 111 K (b), 40 K (c) y (d)) que muestran que ningún defecto sustitucional ha cambiado su posición al variar la temperatura. (a), (b) y (c) son imágenes de estados ocupados (voltaje de muestra: -1.5 V), mientras que la imagen (d) corresponde a estados vacíos (voltaje de muestra: $+1.5 \text{ V}$). (c) y (d) se adquirieron de forma simultánea. El tiempo transcurrido entre (a) y (c) es de 27600 s. La corriente de túnel es 0.1 nA para todas las imágenes.

servirá como referencia para localizar de forma precisa los defectos a estas bajas temperaturas.

Como se puede observar en la figura 3.33, a pesar de que las imágenes de estados ocupados revelan una evolución desde una superficie desordenada hasta la periodicidad (3 x 3) al igual que en la figura 3.32, ninguno de los defectos de esa región ha cambiado su posición al variar la temperatura de la muestra en un intervalo tan amplio. Como conclusión de este tipo de medidas y dado que nunca hemos detectado ningún movimiento de los defectos sustitucionales en ninguna de nuestras películas dependientes de la temperatura, podemos afirmar que estos defectos permanecen inmóviles en las cercanías de T_c . La movilidad de estos defectos puntuales se consideró que estaba relacionada muy estrechamente con la recientemente notificada transición de

fase [Guo 2005], por tanto, la ausencia de tal movilidad podría, de algún modo, arrojar una primera duda acerca de la naturaleza de esa transición de fase.

Aunque no esté directamente relacionado con la existencia de la nueva transición de fase, también nos hemos centrado en la posibilidad de que los defectos puntuales se muevan a temperaturas mayores, es decir, bajo la influencia de la transición de fase ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $\Leftrightarrow$ (3 x 3). De los tres sistemas que presentan esta transición se ha afirmado que los defectos se mueven cuando la transición tiene lugar en el Sn/Ge(111) [Weitering 1999, Melechko 2000, Seino 2004] y que no lo hacen en el Pb/Si(111) [Brihuega 2005], sin embargo existe una laguna en relación al Pb/Ge(111) ya que para este sistema nadie ha estudiado esta cuestión con anterioridad. Por tanto, es importante saber si los defectos se mueven o no en el caso del Pb/Ge(111) para determinar si esta movilidad es algo particular del Sn/Ge(111) o si, por el contrario, el algo es común a otros sistemas que presenten la transición de fase (3 x 3) $\Leftrightarrow$ ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$).

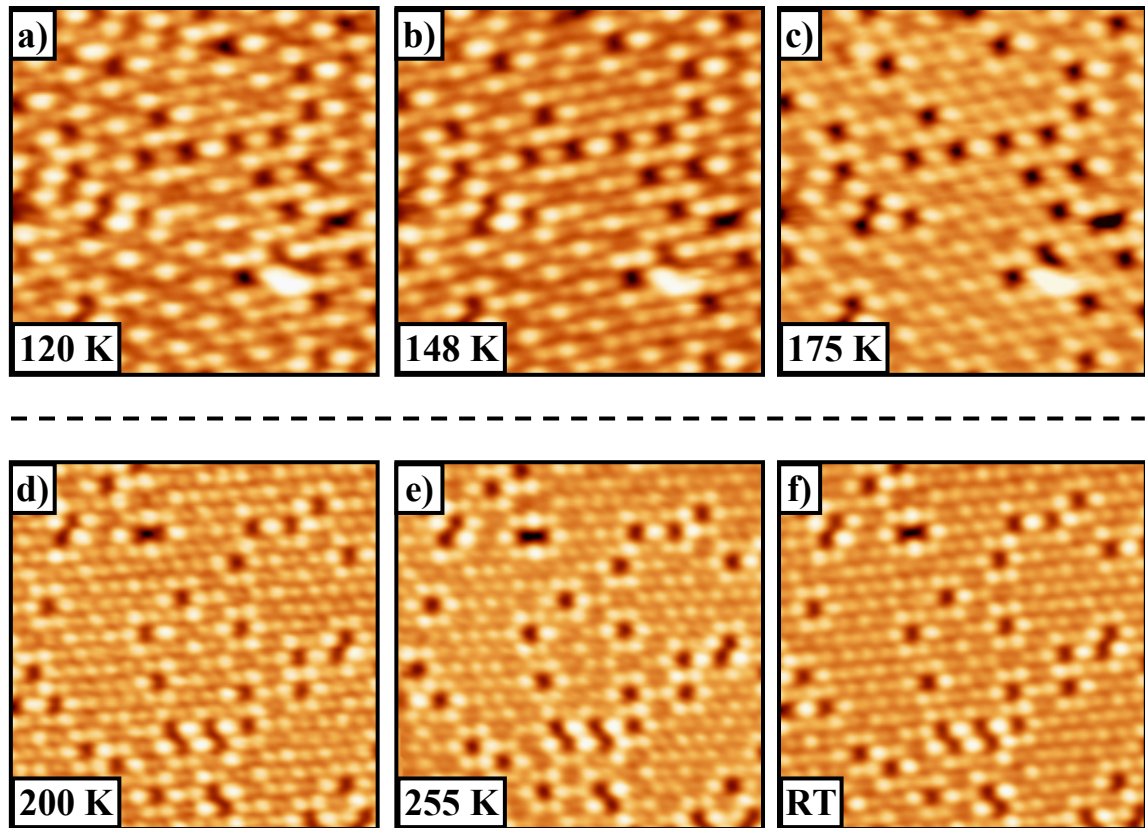


Figura 3.34. (a)-(c) Imágenes extraídas de una película de STM medidas exactamente en la misma región de la muestra de $10 \times 10 \text{ nm}^2$ a diferentes temperaturas (120 K (a), 148 K (b), 175 K (c)) que muestra que ningún defecto sustitucional ha cambiado su posición al variar la temperatura. (d)-(f) Imágenes extraídas de una película de STM medidas en otra región de la muestra de $14 \times 14 \text{ nm}^2$ a diferentes temperaturas (200 K (d), 255 K (e), RT (f)) que muestran nuevamente que ningún defecto sustitucional ha modificado su posición. Todas las imágenes fueron adquiridas con un voltaje de muestra de -1.5 V y una corriente de túnel de 0.1 nA.

En la figura 3.34 muestro dos conjuntos de imágenes que ilustran la evolución de la superficie en las zonas defectuosas desde 120 K a RT. El conjunto de imágenes de la parte superior de la figura muestra la evolución de una región defectuosa desde 120 K a 175 K (3.34a-3.34c), mientras que el de la parte inferior lo hace desde 200 K a RT (3.34d-3.34f). Como se puede observar en estas imágenes, nuevamente los defectos sustitucionales permanecen estáticos mientras cambia la temperatura, y este es el caso de todos los experimentos que hemos realizado. Por tanto, cabe concluir que al igual que en el caso del Pb/Si(111) y al contrario que en el del Sn/Ge(111), en el sistema Pb/Ge(111) los defectos sustitucionales tampoco se mueven cuando tiene lugar la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, por lo que parece que tal movilidad es una peculiaridad del sistema Sn/Ge(111).

Estos resultados demuestran que los defectos sustitucionales permanecen inmóviles desde 40 K a RT, lo que contradice la sugerencia que se había hecho acerca de una posible doble movilidad de los mismos a baja temperatura [Guo 2005]; la primera vez en relación con la transición $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ y la segunda vez en relación con la recientemente notificada aparición de la fase “vítrea”.

3.3.5 El sistema α -Pb/Ge(111) a baja temperatura “visto” simultáneamente a estados ocupados y vacíos. Existencia de una fase (3 x 3) a 10 K

De la inspección de las imágenes de STM a baja temperatura se hace evidente que la situación dista de ser simple para esta aparente nueva transición de fase. En la figura 3.35 muestro imágenes de STM de estados ocupados y de estados vacíos adquiridas simultáneamente a 10 K, que es la temperatura más baja jamás usada para el sistema Pb/Ge(111). La imagen de estados ocupados (Fig. 3.35a) muestra la misma apariencia desordenada que la anteriormente observada a 40 K (ver figura 3.32c ó ref. [Guo 2005]): aunque algunos átomos de Pb aparezcan más brillantes que otros, fundamentalmente los que están cerca de los defectos sustitucionales, no se detecta orden a largo alcance. Sorprendentemente, la imagen de estados vacíos obtenida simultáneamente (Fig. 3.35b) muestra, por el contrario, un claro orden a largo alcance que se corresponde con una red de panal de abeja con periodicidad (3×3) (una protuberancia oscura y dos brillantes por celda unidad). Esto se aprecia de forma nítida en su transformada de Fourier (ver figura 3.35c) que muestra máximos brillantes y bien definidos correspondientes a esta periodicidad (3×3) . Por lo tanto, las imágenes de

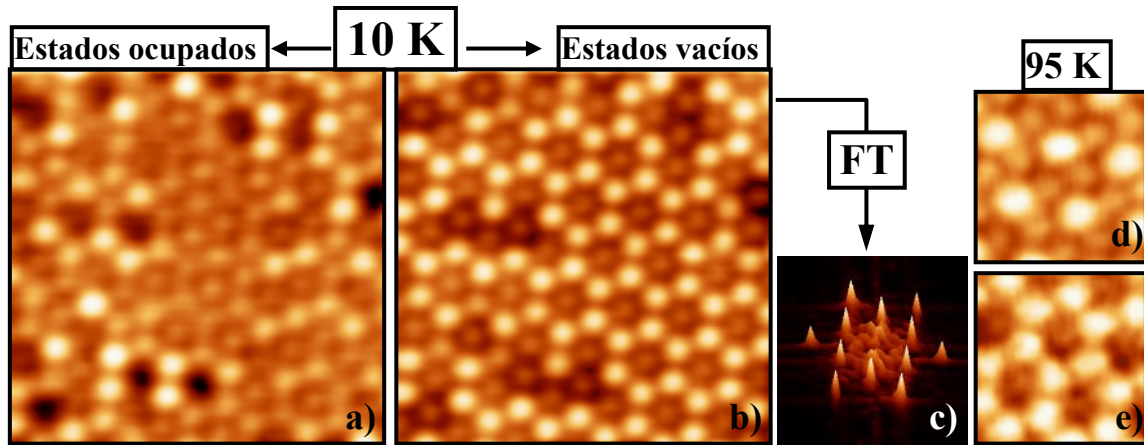


Figura 3.35. (a) y (b) Imágenes de STM de estados ocupados y vacíos medidas de forma simultánea a 10 K. Mientras que en (a) se aprecia una fase desordenada de tipo “vítreo”, en (b) se observa una reconstrucción (3 x 3) con una red de panal de abeja. La FT de (b) (mostrada en (c)) presenta picos intensos correspondientes a la periodicidad (3 x 3). Como referencia, se muestran en (d) y (e) imágenes típicas de STM de estados ocupados (d) y vacíos (e) de la fase (3 x 3) medidas a temperaturas mucho mayores (95 K). El tamaño de las imágenes es de 7.5 x 7.5 nm² para (a) y (b) y 3.1 x 3.1 nm² para (d) y (e). Los voltajes de muestra y corrientes de túnel son: -1.0 V y 1.0 nA (a), +1.0 V y 1.0 nA (b), -1.5 V y 0.2 nA (d), y +0.75 V y 0.2 nA (e).

STM de estados vacíos de esta superficie a 10 K no pueden distinguirse de las obtenidas a temperaturas mucho mayores, es decir, por encima de la temperatura crítica para la transición de fase “vítreo”. Como referencia, en las figuras 3.35d, 3.35e, muestro imágenes correspondientes a estados ocupados (3.35d) y vacíos (3.35e) medidas simultáneamente a 95 K, donde a ambas polaridades puede observarse un orden de largo alcance con periodicidad (3 x 3). De acuerdo con todas estas observaciones puede afirmarse que mientras que desde el punto de vista de las imágenes de STM de estados ocupados a baja temperatura se observa una segunda transición en la cual se pierde el orden de largo alcance, desde el punto de vista de las imágenes de estados vacíos no existe tal segunda transición de fase ni siquiera a temperaturas tan bajas.

A 10 K la mayor parte de la superficie presenta esta apariencia dual orden-desorden dependiente de la polaridad del voltaje en un amplio intervalo de condiciones de túnel: voltaje desde ± 0.15 V hasta ± 1.5 V; corriente de estabilización desde 50 pA hasta 3 nA. Sin embargo, esta no es la situación a mayores (aunque menores que T_c) temperaturas. A 40 K pueden coexistir regiones de la superficie que presentan esta apariencia dual con amplias áreas que muestran la periodicidad (3 x 3) a ambas polaridades. Esto último puede verse en las figuras 3.36a, 3.36b, donde se muestra la mayor región de (3 x 3) libre de defectos jamás publicada (ver ref. [Carpinelli 1996, Guo 2005]) a una temperatura claramente inferior a 76 K. Esta región coexiste con otras zonas que presentan una

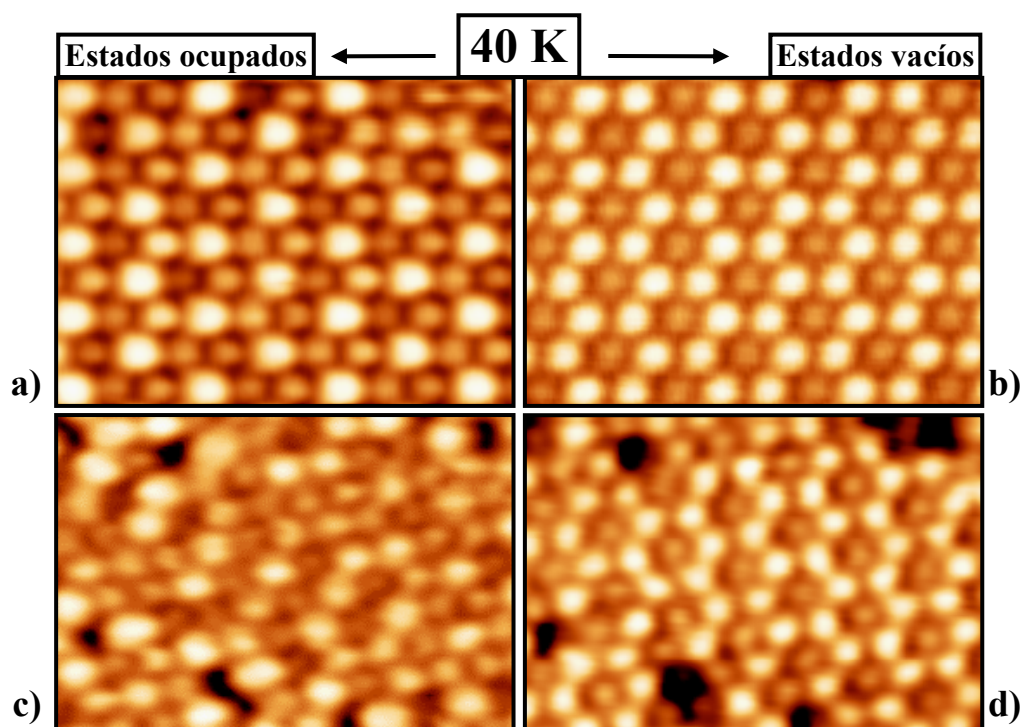


Figura 3.36. Imágenes de STM medidas a 40 K en una región que muestra orden (3 x 3) a ambas polaridades ((a) y (b)) y en una región que muestra orden (3 x 3) sólo para estados vacíos ((c) y (d)). Las imágenes de estados ocupados y vacíos se adquirieron simultáneamente. Los tamaños de las imágenes son: $7.0 \times 5.0 \text{ nm}^2$ ((a) y (b)) y $8.0 \times 5.6 \text{ nm}^2$ ((c) y (d)). Los voltajes de muestra y corrientes de túnel son: -1.0 V y 0.2 nA (a), $+1.0 \text{ V}$ y 0.2 nA (b), -1.5 V y 0.1 nA (c), $+1.5 \text{ V}$ y 0.1 nA (d).

apariciencia desordenada/ordenada para las imágenes de STM de estados ocupados/vacíos (Fig. 3.36c, 3.36d).

3.3.6 Influencia del STM en las medidas de baja temperatura

Para intentar entender el desconcertante comportamiento del sistema a muy baja temperatura (orden a una polaridad y desorden a la otra) variamos las condiciones de adquisición de las imágenes de túnel. En las figuras 3.37a-3.37c muestro tres imágenes de estados ocupados de la misma región de la superficie a 40 K medidas a diferentes corrientes de estabilización. Los datos revelan que mientras que a altas corrientes la mayor parte de la superficie presenta una apariciencia desordenada (a), cuando se disminuye la corriente de túnel empiezan a aparecer regiones con periodicidad (3 x 3) bien desarrollada (c) (estos cambios se aprecian más claramente en las áreas marcadas con círculos). Esto puede ser cuantificado midiendo el cociente entre la amplitud de los picos de la (3 x 3) y los picos de la ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) en las transformadas de Fourier de las imágenes de STM en función de la corriente de estabilización (Fig. 3.37d).

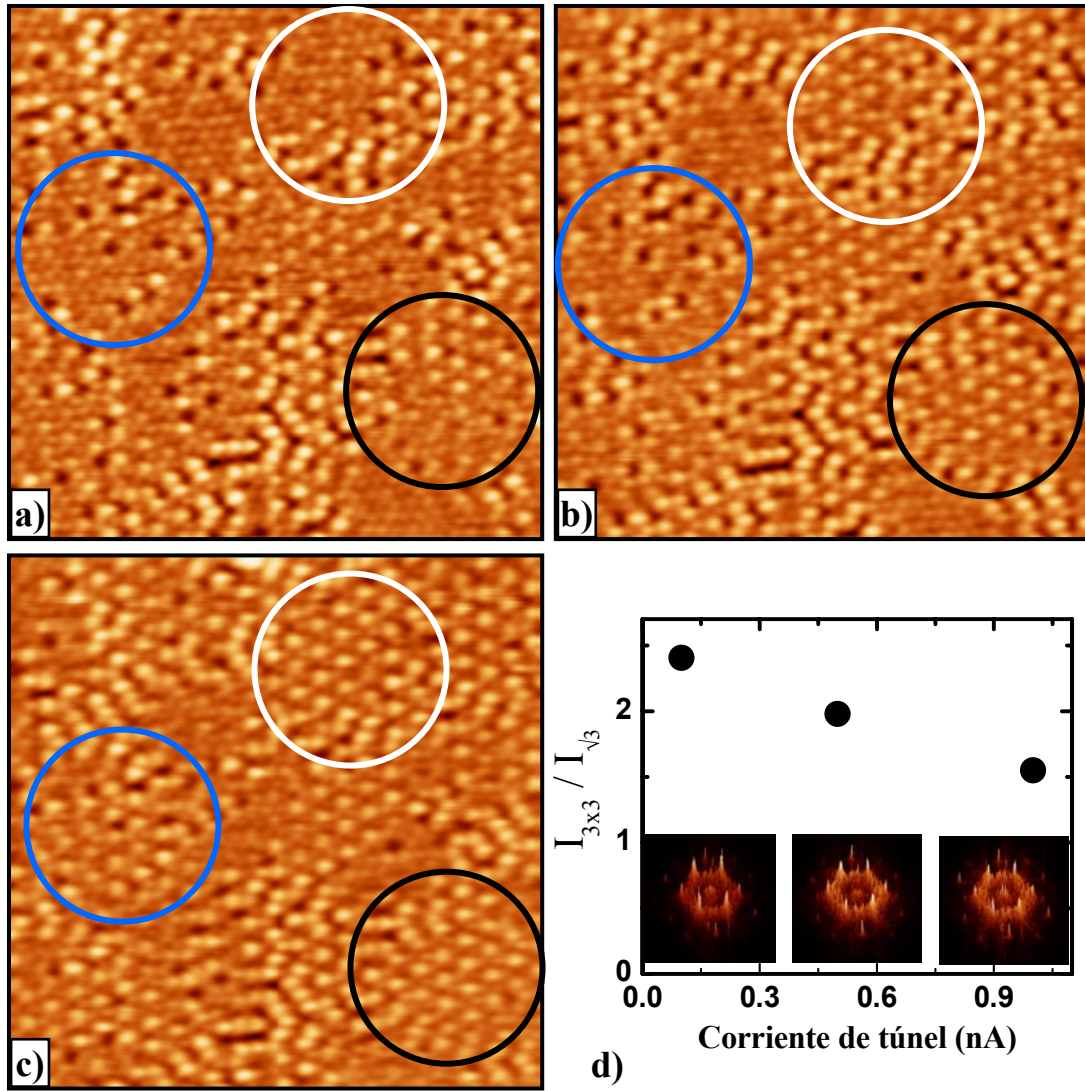


Figura 3.37. (a)-(c) Imágenes de STM de estados ocupados (-1.5 V) medidas en la misma región de 24×24 nm² a 40 K y diferentes corrientes de estabilización: 1.0 nA (a), 0.5 nA (b) y 0.1 nA (c). Los círculos marcan regiones donde se observan cambios entre (3×3) y desorden. Las imágenes fueron adquiridas de acuerdo con la siguiente secuencia temporal: primero (c) luego (a) y finalmente (b). (d) Gráfica donde se representa el cociente de intensidades ($I_{3 \times 3}/I_{\sqrt{3}}$) (obtenido de las FTs de (a)-(c) mostradas en los recuadros) frente a la corriente de estabilización.

La representación de $I_{3 \times 3}/I_{\sqrt{3}}$ en función de la temperatura muestra un decrecimiento continuo de este cociente (que ha sido considerado por Guo y colaboradores [Guo 2005] como el parámetro de orden de la transición de fase) según se incrementa la corriente de túnel. En la figura 3.38 muestro la evolución de las imágenes de STM de estados ocupados de la superficie en función de la corriente de estabilización para un intervalo más amplio y detallado de corrientes. El voltaje empleado en todas ellas es de -1.5 V y la corriente de túnel va desde 0.1 nA hasta 3 nA. Es importante resaltar que las condiciones túnel de la imagen de la figura 3.38b coinciden exactamente con las empleadas por Guo y colaboradores en la ref. [Guo 2005] para señalar la

existencia de una nueva transición de fase. Por último es importante añadir que, como ya se adivinaba en la figura 3.37 donde primero se adquirió la imagen (c) luego la (a) y finalmente la (b), estas transformaciones inducidas entre aspecto ordenado-desordenado son completamente reversibles.

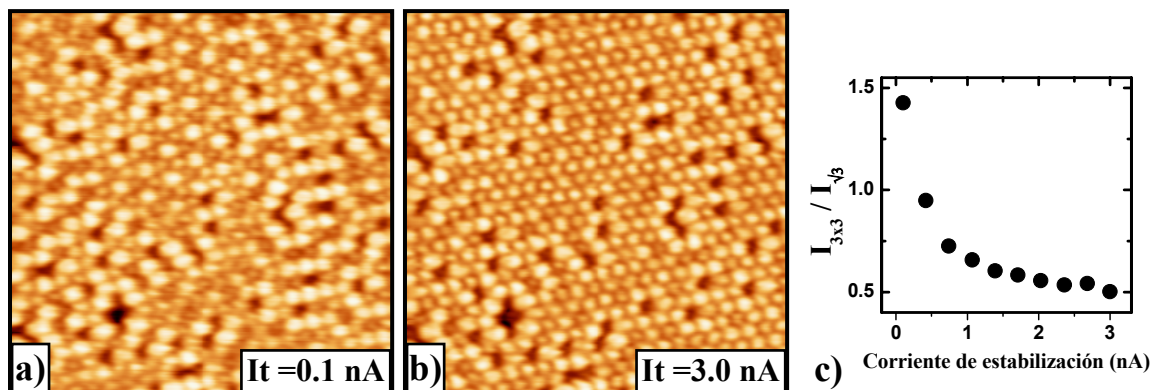


Figura 3.38. (a), (b) Imágenes de STM de estados ocupados (-1.5 V) medidas en la misma región de 16×16 nm² a 40 K y diferentes corrientes de estabilización: 0.1 nA (a), 3.0 nA (b). (c) Cociente de intensidades ($I_{3x3}/I_{\sqrt{3}}$) frente a la corriente de estabilización obtenido de las FTs de una serie de imágenes de STM adquiridas en la misma región que (a) y (b) pero con una gran variedad de corrientes de estabilización.

3.3.7 Discusión de los resultados

Todos los hechos aquí expuestos, inmovilidad de los defectos, aspecto ordenado ó desordenado de las imágenes de STM en función de la polaridad y/o de la corriente túnel, nos llevan a un escenario donde la naturaleza y/o existencia de la nueva fase “vítrea” a baja temperatura es seriamente cuestionada. Anteriormente también se han encontrado problemas similares en el sistema Si(100), donde se han detectado diversas fases mediante STM a baja temperatura. Algunas de estas observaciones no han quedado exentas de cierta polémica ya que el STM en sí mismo puede ejercer cierta influencia en las transiciones de fase, especialmente cuando las energías que separan algunas de esas fases son muy pequeñas [Wolkow 1992, Shigekawa 1996, Kondo 2000, Mitsui 2000, Yokoyama 2000, Hata 2002, Ono 2003, Sagisaka 2003, Riedel 2004]. Por ejemplo, tanto el origen de la sorprendente observación de dímeros simétricos por debajo de 65 K [Kondo 2000, Mitsui 2000, Yokoyama 2000] como las fluctuaciones entre dos fases diferentes, p(2x2) y c(2x4), dependiendo de los parámetros de túnel han sido objeto de un intenso debate. Distintas explicaciones que involucran influencia del STM han sido planteadas: interacciones directas punta-superficie [Mitsui 2000, Hata 2002], efectos de campo inducidos por el STM [Seino 2004] y carga superficial local [Mitsui 2000, Ono 2003, Seino 2004] entre otros. Además, la concentración de defectos parece jugar también un papel

importante [Riedel 2004]. En nuestro caso, todos los datos sugieren que la desaparición del orden de largo alcance de la reconstrucción (3×3) sólo en las imágenes de estados ocupados a temperaturas por debajo de ~ 76 K, podría ser un efecto espúreo causado por el STM. En el capítulo 2 de la presente memoria, se ha presentado un estudio de las limitaciones al transporte electrónico en la superficie a baja temperatura en el sistema ErSi_2 . Este tipo de limitaciones al transporte electrónico superficial han sido detectadas también en la superficie del $\text{Ge}(111)\text{-c}(2 \times 8)$ a baja temperatura (~ 60 K y por debajo) en experimentos de STM [Dujardin 2002, Feenstra 2004, Feenstra 2005]. Nosotros sugerimos que en el sistema $\alpha\text{-Pb/Ge}(111)$ una limitación a la conductividad superficial relacionada con los defectos puntuales inmóviles podría producir cierta acumulación de carga local a las temperaturas más bajas. Esta acumulación de carga empezaría a manifestarse a temperaturas intermedias (aproximadamente entre 76 K y 40 K) para corrientes de trabajo típicas de STM (entre 50 pA y 3 nA). Al bajar la temperatura de la superficie hasta 10 K, incluso las más bajas corrientes (50 pA) podrían inducir acumulación de carga local que inhibiría la observación del orden a largo alcance con periodicidad (3×3) en las imágenes de estados ocupados. De acuerdo con este escenario, es muy posible que estos efectos inducidos por el STM modifiquen el delicado balance entre las energías elástica y electrónica responsable de la estabilización de la reconstrucción (3×3) [Perez 2001, Ballabio 2002, Shi 2003].

Otro hecho experimental que confirma este escenario, son las medidas de STM a 10 K en el sistema isovalente $\text{Pb/Si}(111)$. Como se mostró en la sección anterior, este sistema también presenta la transición de fase de la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \Leftrightarrow (3 \times 3)$ con la ventaja adicional de que en él se pueden crecer zonas muy grandes de (3×3) libres de defectos. Uno esperaría, entonces, que esas muestras tuviesen mayor conductividad superficial y, por lo tanto, presentasen menores efectos de carga local al medir con STM. En la figura 3.39 se muestra que este es, en efecto, el caso: las imágenes de STM medidas a 10 K y altas corrientes en la superficie de $\text{Pb/Si}(111)$ presentan una clara periodicidad (3×3) a ambas polaridades. En contraste con el sistema $\text{Pb/Ge}(111)$, no hemos encontrado indicios de una supuesta fase “vítrea” a muy baja temperatura (10 K), ni siquiera cuando variamos los parámetros de túnel en el mismo rango que para el $\text{Pb/Ge}(111)$. Este resultado apoya fuertemente la afirmación de que la fase (3×3) es el estado fundamental tanto del $\text{Pb/Ge}(111)$ como del $\text{Pb/Si}(111)$.

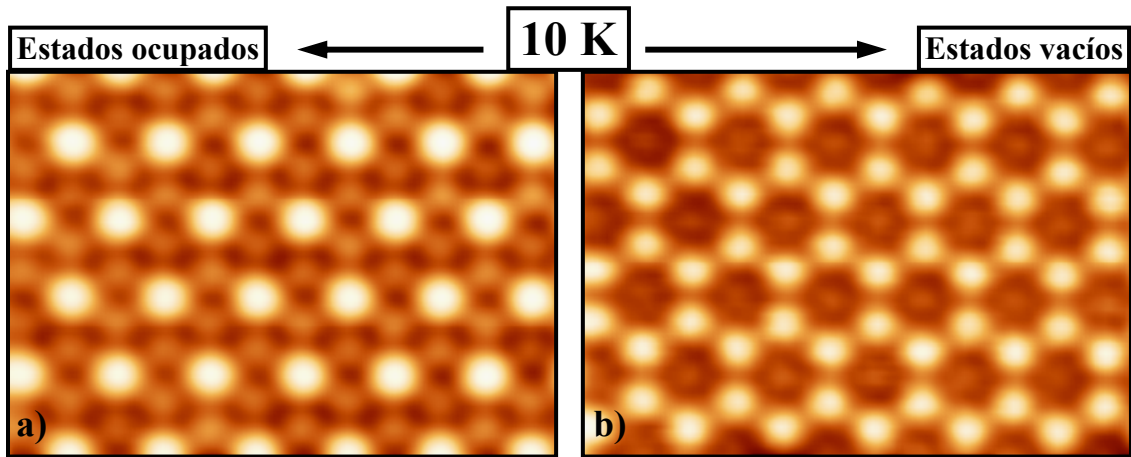


Figura 3.39. Imágenes de STM de estados ocupados y vacíos de la superficie Pb/Si(111) medidas a 10 K de forma simultánea. A ambas polaridades se aprecia un claro orden (3 x 3). El voltaje de muestra es de -1.0 V (a) y +1.0 V (b). La corriente de túnel de ambas imágenes es 3.0 nA. El tamaño de las imágenes es 7.0 x 5.0 nm².

Conclusiones

En la primera parte de este capítulo se ha investigado, mediante VT-STM, la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, mediada por la temperatura, que tiene lugar en el sistema Pb/Si(111).

- La posibilidad de crecer grandes regiones libres de defectos junto con nuestros cálculos de primeros principios, que confirman que el estado fundamental del sistema es la fase (3×3) , nos ha permitido detectar el carácter intrínseco de la transición de fase.
- Midiendo exactamente la misma región de la muestra con resolución atómica en un intervalo de temperaturas entre 40 K y 200 K hemos observado, por primera vez, la transición de fase en tiempo real. Gracias a estos experimentos de STM de temperatura “realmente” variable, hemos determinado la temperatura crítica para esta transición, $T_c \sim 86$ K, y hemos hallado unos exponentes críticos que concuerdan con los asociados a la clase de universalidad correspondiente al modelo de Potts de 3 estados.
- Nuestros resultados indican que, aunque los defectos puntuales estabilizan localmente la reconstrucción (3×3) , éstos deben ser descartados como la fuerza motriz principal para la transición de fase. Además, dado que nuestros experimentos demuestran que estos defectos permanecen inmóviles entre RT y 40 K, de existir una hipotética interacción de largo alcance entre los defectos, ésta sería demasiado débil como para producir una redistribución de los mismos a baja temperatura.

En la segunda parte del capítulo se ha analizado, de forma exhaustiva, la posibilidad de la existencia de una nueva transición de fase en el sistema α -Pb/Ge(111). Esta transición, observada recientemente por Guo y colaboradores [Guo 2005], haría evolucionar a la superficie desde una simetría (3×3) hasta una fase desordenada a muy baja temperatura.

- Se ha demostrado que los defectos permanecen inmóviles al variar la temperatura desde RT hasta 40 K, lo que contradice hipótesis previas.
- Nuestros datos de STM a 10 K, la temperatura más baja jamás empleada en este sistema, revelan un escenario desconcertante: mientras que las imágenes de estados ocupados muestran una apariencia desordenada compatible con la

existencia de la nueva fase “vítrea”, en las imágenes de estados vacíos se observa una red de panal de abeja con una periodicidad (3 x 3), lo que significa que desde el “punto de vista” de los estados vacíos la nueva transición de fase no tiene lugar.

- Variando la corriente de túnel, al medir a estados ocupados, hemos inducido cambios reversibles entre la fase (3 x 3) y la fase desordenada, aumentando la apariencia desordenada de la superficie al incrementarse la corriente de túnel.
- Todos estos resultados hacen que la existencia y/o la naturaleza de la nueva fase sea seriamente cuestionada, indicando que existe una fuerte influencia del STM en las medidas. Como posible explicación, sugerimos que en el sistema α -Pb/Ge(111) existe una limitación a la conducción superficial, relacionada de algún modo con los defectos puntuales inmóviles, que podría alterar el delicado balance existente entre las energías electrónica y elástica a muy baja temperatura. Esta afirmación queda reforzada por el hecho de que en la superficie Pb/Si(111), que puede ser crecida con una densidad de defectos mucho menor, no se detecte ningún rastro de la fase desordenada, incluso al variar los parámetros de túnel en un intervalo tan amplio como para el caso del α -Pb/Ge(111).

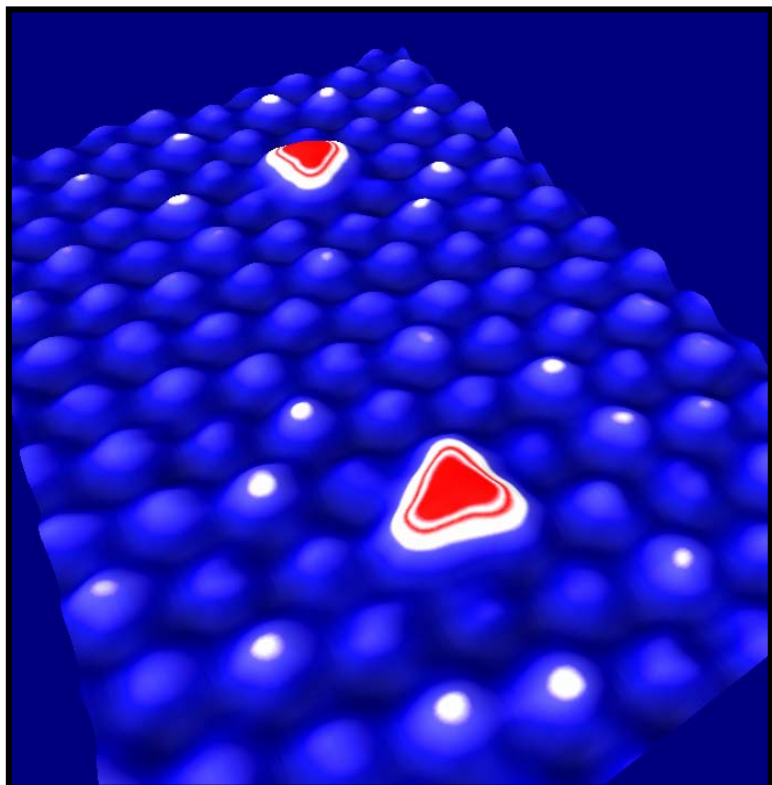
Como conclusión general, podemos afirmar que todos los resultados expuestos en este capítulo, apoyan fuertemente el hecho de que la fase (3 x 3) sea el estado fundamental de los sistemas β -Pb/Si(111) y α -Pb/Ge(111).

Bibliografía

- [Ávila 1999] J. Ávila, A. Mascaraque, E. G. Michel, M. C. Asensio, G. LeLay, J. Ortega, R. Pérez and F. Flores, *Physical Review Letters* **82**, 442 (1999).
- [Ávila 2000] J. Ávila, Y. Huttel, G. Le Lay and M. C. Asensio, *Applied Surface Science* **162**, 48 (2000).
- [Ballabio 2002] G. Ballabio, G. Profeta, S. de Gironcoli, S. Scandolo, G. E. Santoro and E. Tosatti, *Physical Review Letters* **89**, 126803 (2002).
- [Baxter 1982] R. J. Baxter, *Exactly Solvable Models in Statistical Mechanics* (Academic Press, London, 1982).
- [Brihuega 2005] I. Brihuega, O. Custance, R. Pérez and J. M. Gómez-Rodríguez, *Physical Review Letters* **94**, 046101 (2005).
- [Brochard 2002] S. Brochard, E. Artacho, O. Custance, I. Brihuega, A. M. Baró, J. M. Soler and J. M. Gómez-Rodríguez, *Physical Review B* **66**, 205403 (2002).
- [Carpinelli 1996] J. M. Carpinelli, H. H. Weitering, E. W. Plummer and R. Stumpf, *Nature* **381**, 398 (1996).
- [Carpinelli 1997] J. M. Carpinelli, H. H. Weitering, M. Bartkowiak, R. Stumpf and E. W. Plummer, *Physical Review Letters* **79**, 2859 (1997).
- [CASTEP] CASTEP, 4.2 Academic version, licensed under the UKCP-MSI Agreement, 1999.
- [Custance 2001] O. Custance, J. M. Gómez-Rodríguez, A. M. Baró, L. Jure, P. Mallet and J. Y. Veuillen, *Surface Science* **482**, 1399 (2001).
- [Custance 2002a] O. Custance, *Estudio de procesos dinámicos a nivel atómico en los sistemas Pb/Si(111) y Sn/Si(111) mediante microscopía de efecto túnel de temperatura variable*, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2002a.
- [Custance 2002b] O. Custance, Este mismo análisis ya se realiza en la tesis de Óscar Custance [Custance, 2002 #233], así que aquí me limitaré a mostrar el resultado final que proviene de haber aumentado la estadística de comparación de datos experimentales de STM (2002b).
- [Dávila 2004] M. E. Dávila, J. ávila, H. Ascolani, G. Le Lay, M. Gothelid, U. O. Karlsson and M. C. Asensio, *Applied Surface Science* **234**, 274 (2004).
- [Demkov 1995] A. A. Demkov, J. Ortega, O. F. Sankey and M. P. Grumbach, *Physical Review B* **52**, 1618 (1995).
- [Dujardin 2002] G. Dujardin, A. J. Mayne and F. Rose, *Physical Review Letters* **89**, 036802 (2002).
- [Farias 2003] D. Farias, W. Kaminski, J. Lobo, J. Ortega, E. Hulpke, R. Pérez, F. Flores and E. G. Michel, *Physical Review Letters* **91**, 016103 (2003).
- [Feenstra 2004] R. M. Feenstra, G. Meyer and K. H. Rieder, *Physical Review B* **69**, 081309 (2004).
- [Feenstra 2005] R. M. Feenstra, S. Gaan, G. Meyer and K. H. Rieder, *Physical Review B* **71**, 125316 (2005).
- [Floreano 2001] L. Floreano, D. Cvetko, G. Bavdek, M. Benes and A. Morgante, *Physical Review B* **64**, 075405 (2001).
- [Ganz 1991] E. Ganz, F. Xiong, I. S. Hwang and J. Golovchenko, *Physical Review B* **43**, 7316 (1991).
- [Goldoni 1997] A. Goldoni and S. Modesti, *Physical Review Letters* **79**, 3266 (1997).
- [Gothelid 1995] M. Gothelid, M. Bjorkqvist, T. M. Grehk, G. Le Lay and U. O. Karlsson, *Physical Review B* **52**, R14352 (1995).
- [Guo 2005] J. D. Guo, J. R. Shi and E. W. Plummer, *Physical Review Letters* **94**, 036105 (2005).
- [Hata 2002] K. Hata, S. Yoshida and H. Shigekawa, *Physical Review Letters* **89**, 286104 (2002).
- [Horikoshi 1999] K. Horikoshi, X. Tong, T. Nagao and S. Hasegawa, *Physical Review B* **60**, 13287 (1999).
- [Kondo 2000] Y. Kondo, T. Amakusa, M. Iwatsuki and H. Tokumoto, *Surface Science* **453**, L318 (2000).
- [Mascaraque 1998] A. Mascaraque, J. Ávila, E. G. Michel and M. C. Asensio, *Physical Review B* **57**, 14758 (1998).
- [Mascaraque 1999] A. Mascaraque, J. Ávila, J. Álvarez, M. C. Asensio, S. Ferrer and E. G. Michel, *Physical Review Letters* **82**, 2524 (1999).

- [Mascaraque 2000] A. Mascaraque, *Las interfaces Pb/Ge(111) y Sn/Ge(111): estructura, propiedades electrónicas y transición de fase.*, Tesis doctoral, Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid, 2000.
- [Melechko 1999] A. V. Melechko, J. Braun, H. H. Weitering and E. W. Plummer, *Physical Review Letters* **83**, 999 (1999).
- [Melechko 2000] A. V. Melechko, J. Braun, H. H. Weitering and E. W. Plummer, *Physical Review B* **61**, 2235 (2000).
- [Melechko 2001] A. V. Melechko, M. V. Simkin, N. F. Samatova, J. Braun and E. W. Plummer, *Physical Review B* **64** (2001).
- [Mitsui 2000] T. Mitsui and K. Takayanagi, *Physical Review B* **62**, R16251 (2000).
- [Morikawa 2002] H. Morikawa, I. Matsuda and S. Hasegawa, *Physical Review B* **65** (2002).
- [Northrup 1984] J. E. Northrup, *Physical Review Letters* **53**, 683 (1984).
- [Ono 2003] M. Ono, A. Kamoshida, N. Matsuura, E. Ishikawa, T. Eguchi and Y. Hasegawa, *Physical Review B* **67**, 201306 (2003).
- [Ortega 2002] J. Ortega, R. Pérez and F. Flores, *Journal of Physics-Condensed Matter* **14**, 5979 (2002).
- [Payne 1992] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Reviews of Modern Physics* **64**, 1045 (1992).
- [Perdew 1986] J. P. Perdew and W. Yue, *Physical Review B* **33**, 8800 (1986).
- [Perez 2001] R. Perez, J. Ortega and F. Flores, *Physical Review Letters* **86**, 4891 (2001).
- [Pérez 2001] R. Pérez, J. Ortega and F. Flores, *Physical Review Letters* **86**, 4891 (2001).
- [Petaccia 1999] L. Petaccia, L. Grill, M. Zangrando and S. Modesti, *Physical Review Letters* **82**, 386 (1999).
- [Petersen 2002a] L. Petersen, Ismail and E. W. Plummer, *Progress in Surface Science* **71**, 1 (2002a).
- [Petersen 2002b] L. Petersen, Ismail and E. W. Plummer, *Physical Review B* **65**, 020101 (2002b).
- [Riedel 2004] D. Riedel, M. Lastapis, M. G. Martin and G. Dujardin, *Physical Review B* **69**, R121301 (2004).
- [Rodríguez 1999] J. P. Rodríguez and E. Artacho, *Physical Review B* **59**, R705 (1999).
- [Ronci 2005] F. Ronci, S. Colonna, S. D. Thorpe, A. Cricenti and G. Le Lay, *Physical Review Letters* **95**, 156101 (2005).
- [Sagisaka 2003] K. Sagisaka, D. Fujita and G. Kido, *Physical Review Letters* **91**, 146103 (2003).
- [Scandolo 1998] S. Scandolo, F. Ancilotto, G. L. Chiarotti, G. Santoro, S. Serra and E. Tosatti, *Surface Science* **404**, 808 (1998).
- [Seino 2004] K. Seino, W. G. Schmidt and F. Bechstedt, *Physical Review Letters* **93**, 0636101 (2004).
- [Shi 2003] J. R. Shi, B. Wu, X. C. Xie, E. W. Plummer and Z. Y. Zhang, *Physical Review Letters* **91**, 076103 (2003).
- [Shigekawa 1996] H. Shigekawa, K. Miyake, M. Ishida, K. Hata, H. Oigawa, Y. Nannichi, R. Yoshizaki, A. Kawazu, T. Abe, T. Ozawa and T. Nagamura, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **35**, L1081 (1996).
- [Slezak 1999] J. Slezak, P. Mutombo and V. Chab, *Physical Review B* **60**, 13328 (1999).
- [Suehira 2001] N. Suehira, Y. Tomiyoshi, Y. Sugawara and S. Morita, *Review of Scientific Instruments* **72**, 2971 (2001).
- [Uhrberg 1998] R. I. G. Uhrberg and T. Balasubramanian, *Physical Review Letters* **81**, 2108 (1998).
- [Wang 1985] G. C. Wang and T. M. Lu, *Physical Review B* **31**, 5918 (1985).
- [Weitering 1999] H. H. Weitering, J. M. Carpinelli, A. P. Melechko, J. D. Zhang, M. Bartkowiak and E. W. Plummer, *Science* **285**, 2107 (1999).
- [Wolkow 1992] R. A. Wolkow, *Physical Review Letters* **68**, 2636 (1992).
- [WSxM] WSxM, *Software de Nanotec Electrónica S.L.* (<http://www.nanotec.es>).
- [Yokoyama 2000] T. Yokoyama and K. Takayanagi, *Physical Review B* **61**, R5078 (2000).

**Capítulo 4. Difusión superficial en los
sistemas Ge(111)-c(2x8) y
Pb/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°**



4. Difusión superficial en los sistemas Ge(111)-c(2x8) y Pb/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°

Las partículas adsorbidas en una superficie ocupan lugares específicos que corresponden a mínimos en la energía potencial de adsorción. En una superficie existen distintas posiciones energéticamente favorables para la adsorción, siendo las diferencias de energía de enlace entre ellas mucho menores que la energía necesaria para que se produzca la desorción (que para partículas quimiadsorbidas es típicamente $\sim 1-5$ eV). Las partículas adsorbidas se encuentran termalizadas con la superficie por medio del baño de fonones del sustrato, de modo que la energía térmica del sustrato se puede asociar al adsorbato. Para un determinado intervalo de temperaturas, esta energía térmica va ser mucho menor que la energía de desorción, pero suficiente para superar las barreras energéticas existentes entre las distintas posiciones de adsorción de la superficie. Entonces, la partícula adsorbida podrá saltar lateralmente entre estas posiciones energéticamente favorables. Si tras el salto el adsorbato cede su energía rápidamente al baño de fonones, de modo que permanezca un tiempo suficientemente largo en el nuevo sitio de adsorción, perderá la memoria del lugar de procedencia y su movimiento se realizará mediante sucesos estadísticamente independientes, con lo que la partícula seguirá un camino aleatorio. Este movimiento presentará una fuerte dependencia con la temperatura del sustrato, existiendo una mayor movilidad de los adsorbatos al incrementarse esta temperatura.

El párrafo anterior describe, de forma cualitativa, el proceso de difusión térmicamente activado para energías térmicas pequeñas en comparación con la energía de la barrera de activación ($k_B T \ll E_d$), aunque lo suficientemente grandes como para que exista movilidad en una escala de tiempos accesible experimentalmente. El objetivo de este capítulo será profundizar en el entendimiento, a escala atómica, de los mecanismos de la difusión térmicamente activada para este régimen de energías térmicas.

La difusión de átomos o moléculas adsorbidos en las superficies de los sólidos juega un papel fundamental en una gran cantidad de los procesos que tienen lugar en estas superficies [Seebauer 1995, Linderoth 1997, Brune 1998, Barth 2000, Tsong 2001], como por ejemplo, las reacciones de catálisis, el crecimiento de películas delgadas, o la formación de fases superficiales y nanoestructuras. El STM ha

contribuido enormemente al entendimiento, a escala atómica, de los mecanismos involucrados en el proceso de difusión [Ganz 1992, Mo 1993, Hwang 1994, Pearson 1995, Gómez Rodríguez 1996, Swartzentruber 1996, Stipe 1997, Lo 1998, Hitosugi 1999, Sato 2000, Custance 2001a, Cherepanov 2002, Custance 2003]. El empleo del STM como técnica para el estudio de la difusión resulta particularmente interesante en el caso de las superficies semiconductoras, donde una técnica tradicional para la visualización del movimiento térmico a escala atómica, como es la microscopía iónica de campo (*field ion microscopy*, FIM) [Kellogg 1994], no puede ser empleada.

En este capítulo se estudiarán algunos procesos de difusión que tienen lugar en las superficies semiconductoras. Primero se estudiará la difusión de vacantes individuales, artificialmente creadas con la punta del STM, en una superficie semiconductor modelo, el Ge(111)-c(2x8). Como se mostrará, la migración de estas vacantes se realiza mediante un movimiento aleatorio térmicamente activado que presenta una ligera anisotropía. También se abordará el estudio de la difusión de adátomos individuales de Pb depositados sobre la superficie Pb/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°. Como se vio en el capítulo anterior, esta superficie presenta una transición de fase mediada por la temperatura debido a la cual evoluciona desde una reconstrucción ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° a temperatura ambiente (RT) hasta una (3x3) a baja temperatura. Por tanto, se investigará la posible influencia de esta transición de fase tanto en la difusión de los adátomos adicionales como en su adsorción, haciendo especial hincapié en la existencia de una interacción adátomo-adátomo mediada por el sustrato.

4.1 Difusión superficial de vacantes individuales en Ge(111)-c(2x8)

4.1.1 Introducción

Como se acaba de señalar, la capacidad del STM para observar las superficies en tiempo real con resolución atómica, hace de él una herramienta ideal para el estudio de los mecanismos involucrados en el proceso de difusión. Esta capacidad es especialmente relevante en el caso de las superficies semiconductoras, ya que en estas superficies no es posible emplear FIM para el estudio de la difusión a escala atómica. Esto ha hecho que el STM se haya convertido, en los últimos años, en la técnica idónea para medir la difusión de adátomos individuales en semiconductores (ver por ejemplo Refs. [Ganz 1992, Mo 1993, Hwang 1994, Pearson 1995, Gómez Rodríguez 1996, Swartzentruber 1996, Stipe 1997, Lo 1998, Hitosugi 1999, Sato 2000, Custance 2001a, Cherepanov 2002, Custance 2003]). Sin embargo, la difusión de vacantes individuales en superficies semiconductoras no ha sido estudiada mediante STM de forma tan exhaustiva [Ebert 1993, Kitamura 1993, Chen 1994, Ebert 1996, Lengel 1996, Molinàs-Mata 1998, Mayne 2001]. A pesar de ello, este es un tema muy atractivo, ya que es esperable que existan diferencias con la difusión de adsorbatos individuales. Por ejemplo, se ha sugerido [Yeung 2003] que posibles efectos de carga en las vacantes podrían producir cambios en las energías de activación así como en los factores preexponenciales para el transporte de masa. Además, la formación y difusión de las vacantes suele gobernar la migración de los átomos que forman parte de las capas atómicas completas.

La superficie de Ge(111)-c(2x8) resulta ser un buen candidato para el análisis de la difusión en superficies semiconductoras que presentan un alto grado de reconstrucción. Por un lado, a pesar de la complejidad de la reconstrucción, ésta es mucho más sencilla que otro caso modelo, el Si(111)-(7x7). Por otro, las energías involucradas en el transporte de masa en esta superficie, suelen ser compatibles con las observaciones de STM a temperaturas de muestra cercanas a la ambiente. Por tanto, ya desde los primeros inicios del STM de temperatura variable, este sistema fue elegido para estudios de movilidad superficial [Feenstra 1991]. La difusión de adátomos individuales [Ganz 1992, Hwang 1994, Gai 1996] y moléculas [Wirth 1996, 1997] ha sido estudiada en esta superficie. También se ha empleado para realizar, mediante STM, manipulaciones superficiales a escala atómica [Dujardin 1998, Molinàs-Mata 1998, Dujardin 1999, Dujardin 2001a, Dujardin 2001b], así como para estudiar la difusión superficial de

vacantes artificialmente creadas por el STM [Mayne 2001]. Es importante resaltar que estos últimos estudios se realizaron exclusivamente a temperatura ambiente.

Como ya he comentado en los párrafos anteriores, el STM es una herramienta ideal para investigar los fenómenos que tienen lugar a escala atómica, no sólo por su capacidad para ver objetos de tamaño atómico, sino porque permite la manipulación de las superficies de manera local y controlada [Eigler 1990, Bartels 1997, Molinàs-Mata 1998]. En esta sección hemos combinado estas dos valiosas habilidades del STM. Primero hemos seleccionado una región específica de la superficie, entonces la hemos modificado de forma selectiva mediante el STM y, finalmente, hemos analizado algunos de los procesos dinámicos que tienen lugar debido a esta modificación. Más concretamente, hemos creado, de forma deliberada, vacantes atómicas individuales por medio de leves contactos punta-muestra y hemos estudiado su difusión en la superficie Ge(111)-c(2x8). En este sistema el movimiento de las vacantes artificialmente creadas puede ser estudiado, en tiempo real, en un intervalo de temperaturas relativamente amplio por encima y por debajo de RT. Esto nos ha permitido la medida de las energías de las diferentes barreras para la difusión que existen en esta superficie. Además, hemos investigado la posibilidad de realizar modificaciones atómicas controladas en un intervalo más amplio de temperaturas y, como mostraré posteriormente, estas modificaciones pueden ser realizadas a temperaturas muy inferiores a RT.

4.1.2 La superficie Ge(111)-c(2x8) y el proceso de creación de vacantes

El estado fundamental de la superficie Ge(111) es la conocida reconstrucción c(2x8). La figura 4.1a muestra un esquema del modelo atómico actualmente aceptado para cuyo establecimiento fueron de vital importancia las primeras imágenes de STM de esta superficie medidas por Becker y colaboradores. [Becker 1985, Becker 1989]. Como se ha confirmado posteriormente por otras técnicas experimentales tales como difracción de rayos-X de superficie [Feidenhans'l 1988] o cálculos de primeros principios [Takeuchi 1992], la superficie Ge(111)-c(2x8) consta de adátomos, ligados en posiciones T_4 a átomos de la primera capa, y restátomos (los átomos de la primera capa que no están ligados a los adátomos). En las Figuras 4.1b y 4.1c se muestran imágenes típicas de STM de estados ocupados y vacíos medidas simultáneamente en esta superficie. Debido a la transferencia de carga de los adátomos a los restátomos [Takeuchi 1992], en las imágenes de STM de estados vacíos sólo se visualizan los adátomos (Fig. 4.1c). Como

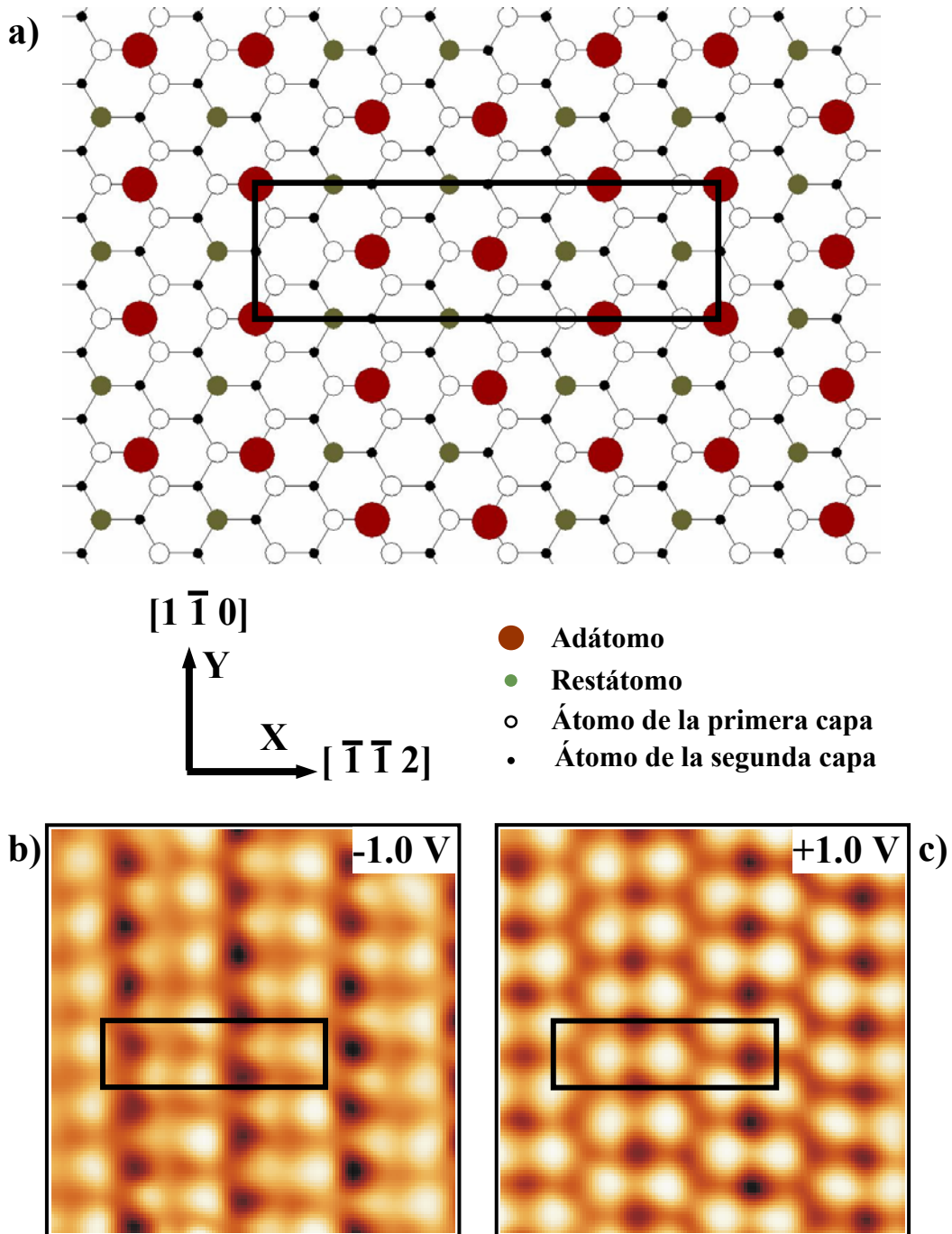


Figura 4.1. (a) Vista superior del modelo atómico para la reconstrucción Ge(111)-c(2x8). (b) y (c) Imágenes de STM, adquiridas de forma simultánea, que muestran los estados ocupados (-1.0 V) y vacíos (+1.0 V). La corriente de túnel es 1.0 nA para ambas imágenes. Tamaño de las imágenes 4.8 x 4.8 nm². Temperatura de la muestra 300 K.

este trabajo está focalizado en las vacantes individuales, es decir la ausencia de un adátomo, y estos últimos se visualizan claramente en las imágenes de estados vacíos, la mayoría de las medidas están realizadas a polaridad de muestra positiva y en lo sucesivo sólo se mostrarán imágenes de STM de estados vacíos.

Para preparar una superficie de Ge(111)-c(2x8) limpia y bien reconstruida se realizaron sucesivos ciclos de bombardeo y calentamiento hasta obtener patrones de LEED muy bien definidos y brillantes. Los ciclos de bombardeo tenían una duración de ~ 10 minutos y se realizaron con una presión de argón de $5 \cdot 10^{-5}$ Torr, una energía del haz de 500 eV y una corriente de muestra de $\sim 3\text{-}5 \mu\text{A}$. Los ciclos de calentamiento se realizaron a $\sim 600^\circ\text{C}$ y, en el último ciclo, se enfriaba la muestra lentamente hasta RT en un tiempo de 4 minutos aproximadamente, para obtener una superficie bien reconstruida. Posteriormente, siempre se observaba el patrón de LEED con el fin de comprobar que la muestra estaba correctamente preparada. La obtención de un patrón de LEED correcto (ver figura 4.2) es requisito imprescindible, aunque no suficiente, para obtener una buena muestra. Es decir, es posible obtener un buen patrón de LEED y que la muestra no presente regiones lo suficientemente planas como para poder ser observadas correctamente con STM. Una vez preparada, la muestra se transfería a la cámara de STM donde se calentaba o enfriaba lentamente hasta la temperatura deseada. La muestra empleada era de tipo-n con una resistividad $\leq 0.4 \Omega \cdot \text{cm}$.

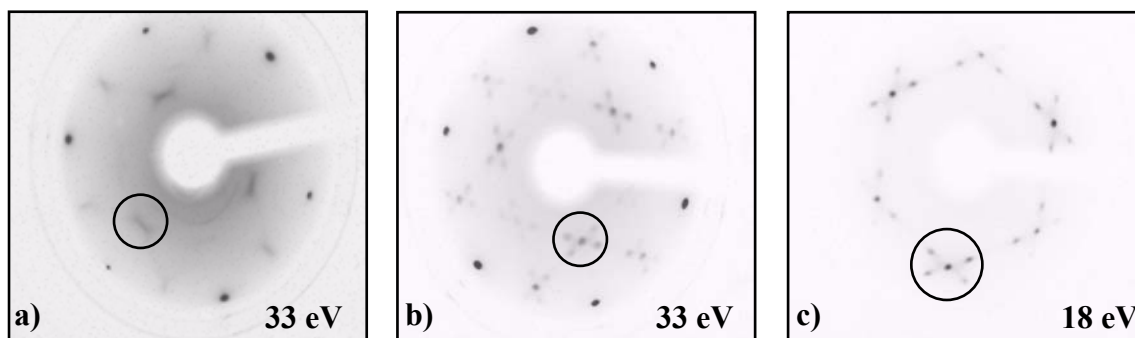


Figura 4.2. (a) Patrón de LEED correspondiente a una muestra en la que se han realizado un número insuficiente de ciclos de bombardeo-calentamiento. (b), (c) Patrones de LEED correctos, es decir, correspondientes a una muestra bien preparada. Se puede apreciar como los puntos de orden fraccionario (señalados con un círculo) correspondientes a los patrones de (b) y (c) están mucho mejor definidos que los de (a). Energía de (a) y (b) 33 eV, energía de (c) 18 eV.

Con el fin de crear las vacantes individuales, posteriormente empleadas para estudiar la difusión, se siguió el siguiente proceso. Primero se localizan zonas amplias de Ge(111)-c(2x8) reconstruidas con una baja densidad de defectos [Molinàs-Mata 1993, Lee 2000]. Entonces, se selecciona un determinado adátomo y se sitúa la punta del STM justo encima de él en condiciones de túnel usuales ($V_m = +1 \text{ V}$; $I_t = 0.5 \text{ nA}$). Para extraer este adátomo se siguió el procedimiento descrito por Dujardin y colaboradores [Dujardin 1998]. Con la punta encima del adátomo seleccionado se abre el circuito de retroalimentación y se ajusta la diferencia de voltaje punta-muestra a cero. Entonces, la punta se aproxima a la superficie del orden de $6 \text{ \AA}$ a velocidad constante durante $\sim 20 \text{ ms}$.

La punta se mantiene en esa posición ~ 20 ms para posteriormente retraerla, de nuevo en ~ 20 ms, a la posición inicial. Finalmente se cierra el circuito de retroalimentación volviéndose a las condiciones de túnel iniciales. En la figura 4.3 se muestra el resultado de uno de nuestros experimentos de nanomanipulación que lleva a la extracción de un adátomo individual de la superficie. La imagen de STM de la figura 4.3b está medida justo antes de la extracción, mientras que la 4.3c está medida, bajo las mismas condiciones de túnel que la anterior, justo después de haber realizado el procedimiento de extracción anteriormente descrito. La vacante individual se creó a una temperatura ligeramente inferior a RT ($T = 283$ K).

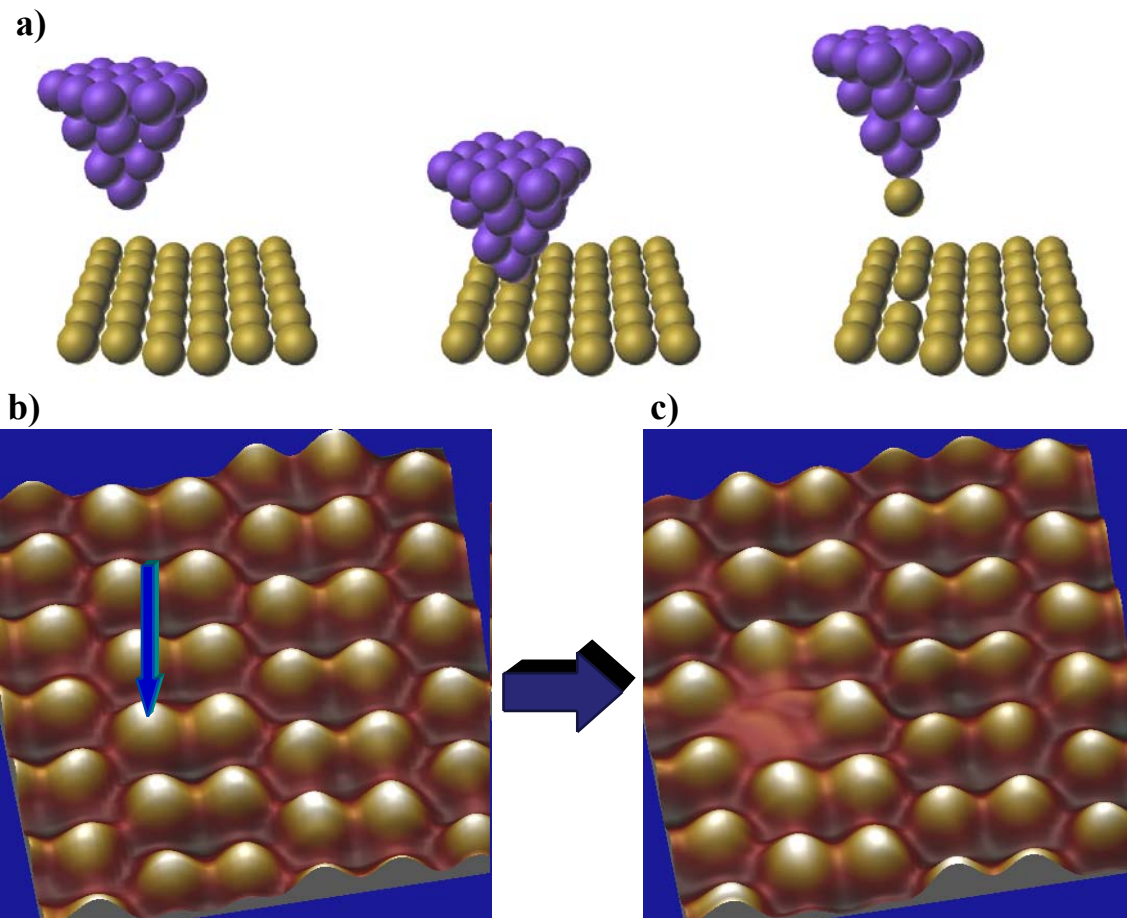


Figura 4.3. (a) Representación esquemática del proceso de extracción de un adátomo individual de Ge. (b) Imagen de STM de $4.7 \times 4.7 \text{ nm}^2$ que muestra una región justo antes de la manipulación. (c) Misma región que (b), pero medida inmediatamente después de la creación de la vacante individual. (b) y (c) fueron adquiridas en las mismas condiciones de túnel: $V_m = +1.0 \text{ V}$; $I_t = 0.5 \text{ nA}$ y están representadas en 3D.

4.1.3 Difusión térmica de las vacantes individuales: Análisis isótropo

Una vez que la vacante individual ha sido creada, su evolución es seguida mediante películas de STM. Con el fin de barrer en la misma región de la superficie

durante tiempos suficientemente largos, se usó de nuevo la corrección de la deriva residual en tiempo real. Todas las películas fueron adquiridas con un voltaje de muestra de 1.0 V y con una corriente de túnel de 0.5 nA; bajo estas condiciones de túnel la punta del STM no afecta al movimiento de la vacante [Molinàs-Mata 1998]. Para analizar el movimiento de la vacante se registra la posición de ésta con respecto a la inicial, es decir, con respecto a la posición que ocupaba al comienzo de la película de STM, justo después de haber sido generada. Hemos utilizado el hecho de que la vacante difunde entre posiciones de la red conocidas [Takeuchi 1994] para poder seguir fácilmente su posición exacta en función del tiempo. Así, hemos asignado coordenadas (x, y) a la posición de la vacante para un tiempo dado, donde x corresponde a la dirección $[\bar{1}\bar{1}2]$ (perpendicular a las filas de adátomos) y la coordenada y corresponde a la dirección $[\bar{1}10]$ (paralela a las filas de adátomos).

Las figuras 4.4a-4.4d muestran cuatro imágenes extraídas de una película de STM en la que puede observarse la difusión de una vacante individual, creada artificialmente, entre diferentes posiciones de la red. En ellas está marcado el desplazamiento neto de la vacante $[\Delta r = (x^2 + y^2)^{1/2}]$ con respecto a la posición inicial (0, 0) en función del tiempo. En el transcurso de los experimentos presentados en esta sección, se han observado procesos de difusión donde una vacante se separa en lo que se ha denominado dos semivacantes, lo que concuerda con las medidas realizadas a RT por Mayne y colaboradores [Mayne 2001]. Un ejemplo de dicha situación puede apreciarse en la figura 4.4d. Estas semivacantes, separadas por un número variable de adátomos de Ge en posiciones metaestables T_4 [Molinàs-Mata 1998], también difunden y pueden volver a unirse para formar de nuevo una vacante individual. En estos casos, con el fin de cuantificar el movimiento de dichas semivacantes, se calcula Δr considerando el punto medio de la línea que conecta la posición de ambas semivacantes, es decir $x = (x_1 + x_2)/2$; $y = (y_1 + y_2)/2$, donde (x_1, y_1) y (x_2, y_2) son las coordenadas de cada semivacante. En la figura 4.4e muestro un gráfico donde están representadas todas las posiciones ocupadas por la vacante a lo largo de esa película. Como se puede observar, este gráfico nos recuerda al típico patrón de un camino aleatorio bidimensional.

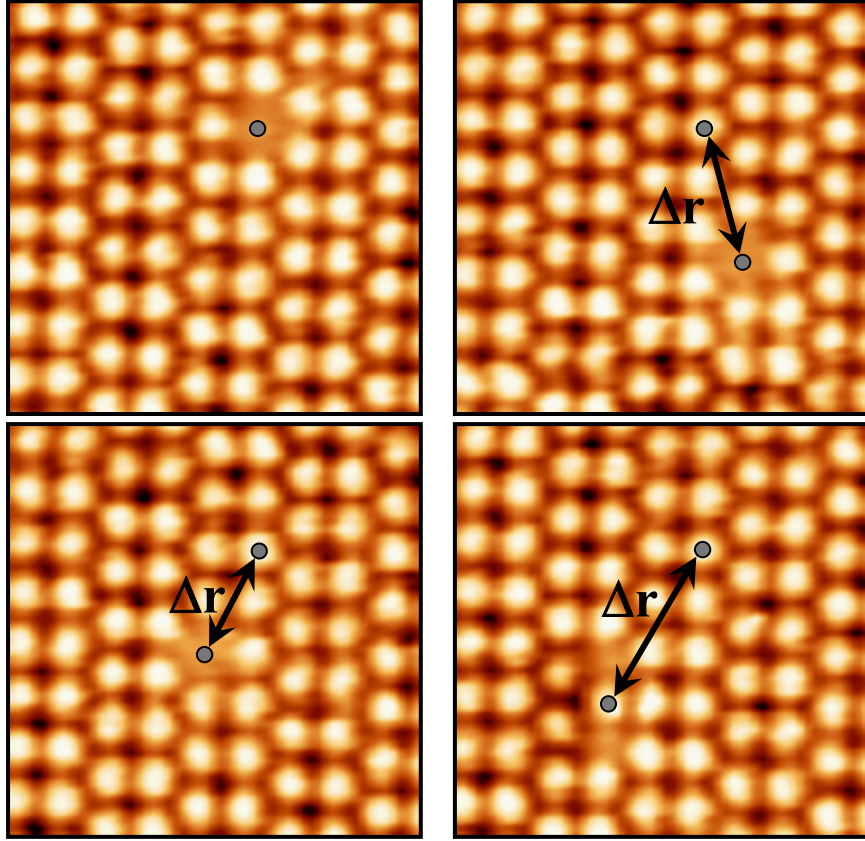


Figura 4.4. (a)-(d) Serie de imágenes extraídas de una película de STM medida a 312 K. Las flechas marcan el desplazamiento de la vacante (Δr) con respecto a su posición inicial para diferentes tiempos: (a) $t = 0$; (b) $t = 108$ s, (c) $t = 135$ s, (d) $t = 180$ s. Tamaño de las imágenes 6.0×6.0 nm²; voltaje de muestra +1.0 V; corriente de túnel 0.5 nA. (e) Gráfico que muestra todas las posiciones ocupadas por la vacante durante la película (la región barrida en la película era mayor que la mostrada en (a)-(d)). Duración de la película 405 s; número de imágenes 45.

Con el fin de verificar cuantitativamente este aspecto aleatorio, se tiene que calcular el desplazamiento cuadrático medio $\langle \Delta r^2 \rangle$ midiendo y promediando un gran número de películas como la mostrada en la figura 4.4. En el caso de un movimiento aleatorio, esta cantidad debe incrementarse linealmente con el tiempo. Entonces, usando la relación de Einstein $\langle \Delta r^2 \rangle = 2dDt$ (siendo d la dimensión, es decir, $d = 2$ para difusión superficial), el coeficiente de difusión puede, en principio, ser medido.

En la figura 4.5 muestro el desplazamiento cuadrático medio $\langle \Delta r^2 \rangle$ en función del tiempo medido experimentalmente a temperatura ambiente. Para tener buena estadística en la determinación experimental de $\langle \Delta r^2 \rangle$, se ha empleado el siguiente método inspirado en trabajos de microscopía iónica de campo [Ehrlich 1966]. Primero se mide un gran número de películas de STM, adquiriéndose todas ellas a la misma velocidad (típicamente 1 imagen cada 10 s a RT). Como los saltos de la vacante son independientes unos de otros, para obtener el desplazamiento cuadrático medio $\langle \Delta r^2 \rangle$ para un tiempo dado se consideran, para cada película, todos los posibles intervalos

entre imágenes correspondientes a ese particular lapso de tiempo (es decir, si se escoge un intervalo de, por ejemplo, 40 s y un ritmo de adquisición de imágenes de 10 s/imagen, entonces, para calcular $\langle \Delta r^2 \rangle$ se tendrían en consideración las imágenes 1, 5, 9, 13... y también 2, 6, 10, 14, ... etcétera). Como se puede apreciar en la figura 4.5, existe una clara dependencia lineal del desplazamiento cuadrático medio con el tiempo, lo que corrobora la impresión inicial de que el movimiento de la vacante es, en efecto, un movimiento aleatorio. El coeficiente de difusión puede ser ahora determinado a partir de la pendiente obtenida del ajuste lineal de los datos experimentales, usando la ecuación de Einstein.

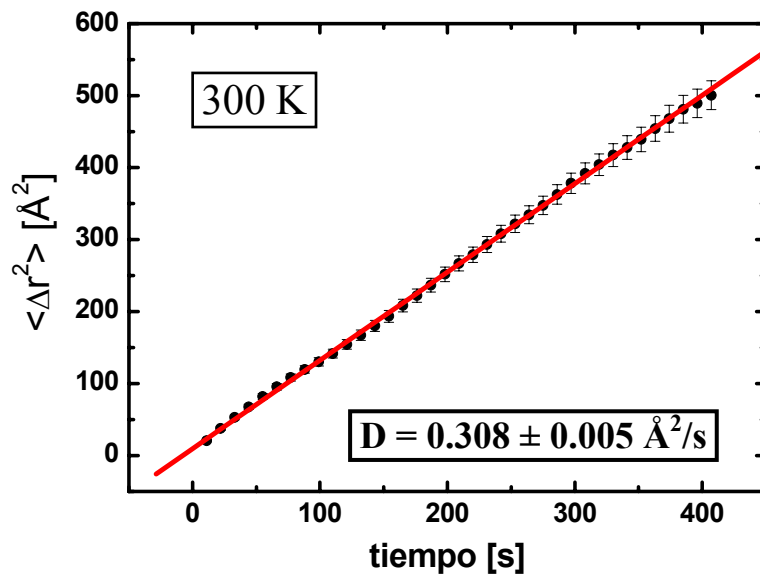


Figura 4.5. Desplazamiento cuadrático medio ($\langle \Delta r^2 \rangle$) en función del tiempo a 300 K. $\langle \Delta r^2 \rangle$ se obtiene del promedio de un gran número de películas de STM (ver texto para una explicación detallada). El coeficiente de difusión D se obtiene de la pendiente de la gráfica: $\langle \Delta r^2 \rangle = 2dDt$ (con $d = 2$).

Con el fin de comprobar que el movimiento de la vacante está activado térmicamente y para obtener su energía de activación así como el factor preexponencial, es necesario realizar los experimentos a diferentes temperaturas de muestra. Como es bien sabido, en el caso de un movimiento térmicamente activado el coeficiente de difusión D tiene que seguir una expresión de Arrhenius de la forma $D = D_0 \exp(-E_d/kT)$, donde E_d es la energía efectiva de la barrera, k es la constante de Boltzmann, y D_0 es el factor preexponencial. Dado que el movimiento de la vacante individual puede ser observado con STM a RT, el estudio de la difusión de la vacante se ha realizado en un intervalo de temperaturas cercano a RT, en particular desde 280 K hasta 325 K.

En las figuras 4.6a-4.6d muestro los resultados obtenidos para el coeficiente de difusión a diferentes temperaturas. Como se deduce de estas figuras, para todas las

temperaturas aquí mostradas, se tiene una dependencia lineal del desplazamiento cuadrático medio $\langle \Delta r^2 \rangle$ con el tiempo y un valor D creciente con la temperatura.

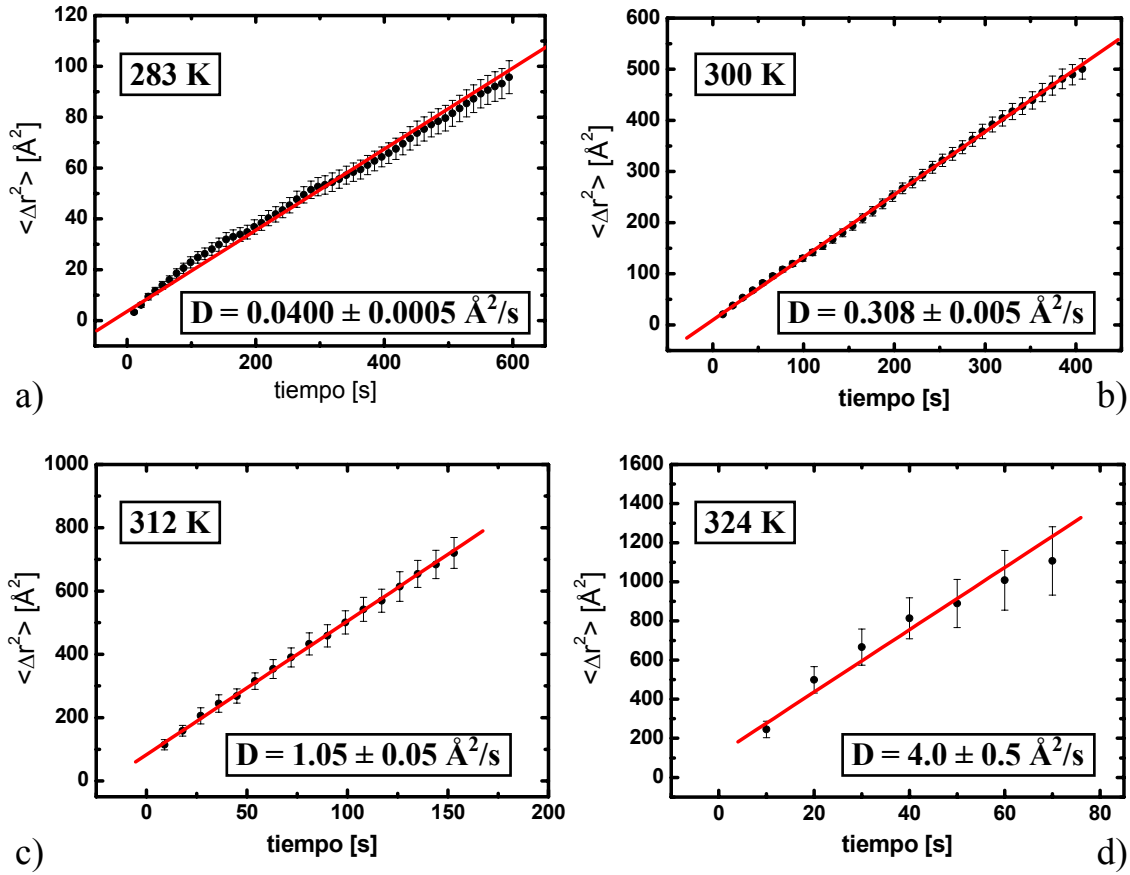


Figura 4.6. Gráficas del desplazamiento cuadrático medio ($\langle \Delta r^2 \rangle$) en función del tiempo. Para cada temperatura $\langle \Delta r^2 \rangle$ se obtiene del promedio de un gran número de películas de STM (ver texto para una explicación detallada). Los coeficientes de difusión D para cada temperatura se obtienen de las pendientes de cada gráfica: $\langle \Delta r^2 \rangle = 2dDt$ (con $d = 2$)

La figura 4.7 muestra una gráfica de tipo Arrhenius obtenida representando los valores experimentales del coeficiente de difusión D en función del inverso de la temperatura. Del excelente ajuste del coeficiente de difusión en la gráfica de tipo Arrhenius, se puede concluir que el movimiento de la vacante es un proceso térmicamente activado, con una energía efectiva de la barrera $E_d = 0.88 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$. Este valor concuerda muy bien con el valor estimado por Mayne y colaboradores [Mayne 2001] a partir de medidas realizadas sólo a RT (0.88-0.90 eV). Además, el valor obtenido en los presentes experimentos para el factor preexponencial es $D_0 = 10^{14.3 \pm 0.3} \text{ Å}^2/\text{s}$, un valor que está dentro del intervalo de lo que usualmente se considera como normal en difusión superficial simple de adátomos individuales [Kellog 1994].

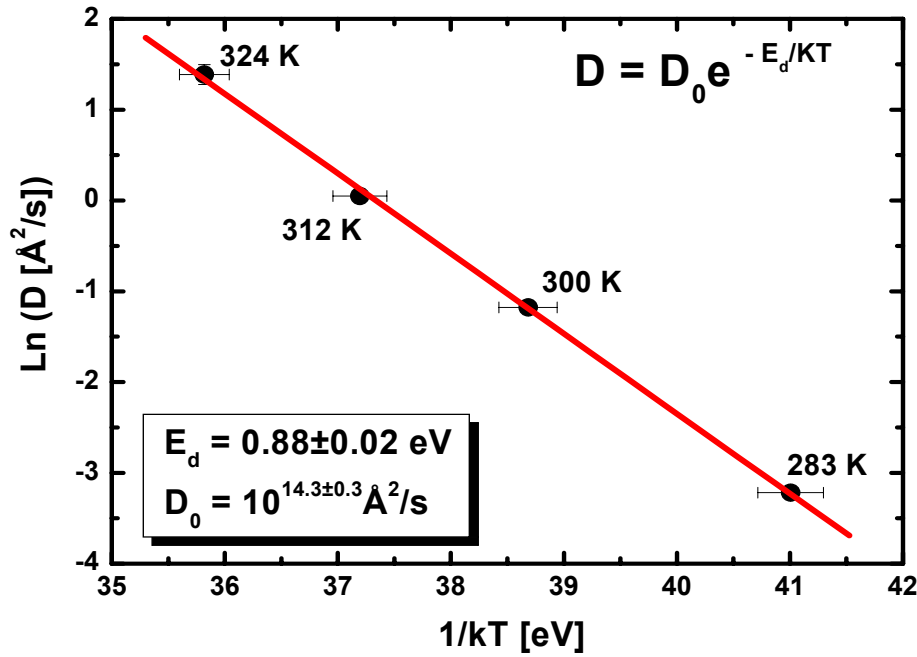


Figura 4.7. Gráfica de tipo Arrhenius para el coeficiente de difusión D . La energía efectiva de la barrera (E_d) y el factor preexponencial (D_0) se obtienen del ajuste por mínimos cuadrados de los datos (representado por la línea continua).

4.1.4 Anisotropía del proceso de difusión

Todo el análisis realizado en el apartado anterior está basado en un modelo de difusión isótropo simple para las vacantes individuales en la superficie de Ge(111)-c(2x8) [Mayne 2001]. Sin embargo, pueden surgir dudas acerca del carácter isótropo de este proceso simplemente observando los gráficos que muestran las posiciones ocupadas por una vacante individual a lo largo de una película suficientemente larga. La figura 4.8 ilustra este hecho. En esta figura muestro gráficas de las posiciones ocupadas por una vacante individual en cuatro películas representativas de las diferentes temperaturas a las que se han realizado los experimentos de difusión. Como puede apreciarse, en todas ellas el movimiento de la vacante está mucho más extendido en la dirección y que en la dirección x .

El comportamiento que muestra la figura 4.8 es el comportamiento típico de todas las películas que han sido registradas. Además, ya había sido sugerido, a partir de observaciones experimentales de la superficie perfecta (sin vacantes) Ge(111)-c(2x8) realizadas por Feenstra y colaboradores [Feenstra 1991, 1992] y por Hwang y colaboradores [Hwang 1994], que la difusión de adátomos de Ge en esta superficie debería ser anisótropa, siendo más fácil para los adátomos de la reconstrucción original moverse

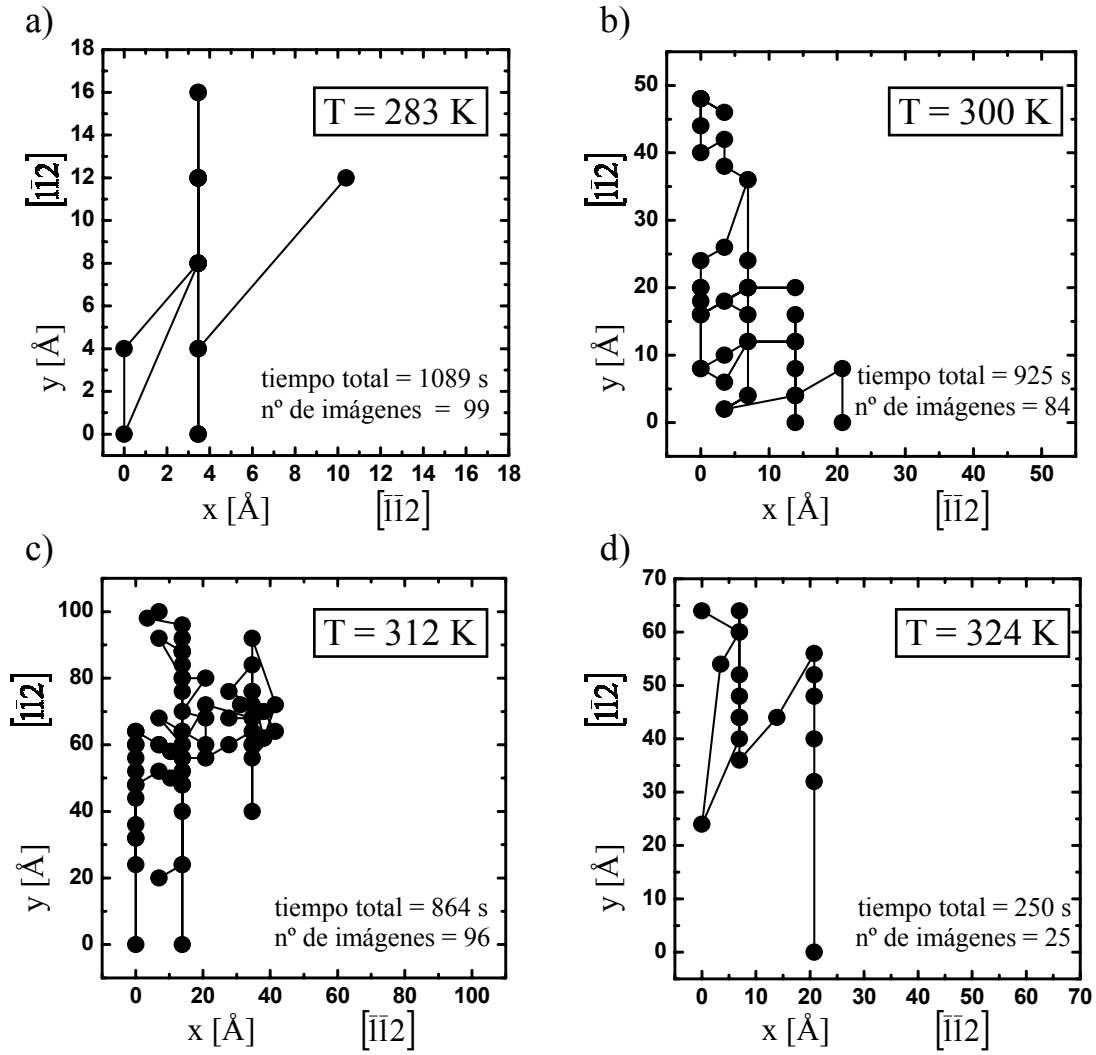


Figura 4.8. Gráficas que muestran todas las posiciones ocupadas por vacantes individuales en cuatro películas representativas de las diferentes temperaturas empleadas en el presente experimento. En todas ellas se puede apreciar como la movilidad de la vacante ha sido mayor a lo largo de la dirección y , paralela a las filas de los adátomos, que a lo largo de la dirección x perpendicular a estas filas.

a lo largo de la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$ (y), paralela a las filas de adátomos, que moverse a lo largo de la dirección $[\bar{1}\bar{1}2]$ (x), perpendicular a las filas de adátomos. Esta anisotropía es consistente con cálculos de primeros principios realizados en la superficie perfecta por Takeuchi y colaboradores [Takeuchi 1994]. En relación a la difusión de vacantes individuales en esta superficie, sólo existe un estudio experimental previo, realizado a RT, en el cual no se trató el problema de la anisotropía. Desde el punto de vista teórico, no existen en la actualidad cálculos de primeros principios donde las vacantes hayan podido ser generadas en esta superficie.

Con el fin de clarificar este importante punto (la posible existencia de anisotropía en la difusión), se ha realizado un estudio independiente para la difusión de la vacante a lo largo de cada dirección. La forma de proceder ha sido análoga a la

presentada en el apartado anterior, pero considerando el movimiento de la vacante como dos movimientos unidimensionales aleatorios e independientes a lo largo de las direcciones x e y . En la figura 4.9 presento los resultados experimentales, obtenidos a RT, para el desplazamiento cuadrático medio a lo largo de cada dirección en función del tiempo. La característica más notable de esta figura es que a RT el coeficiente de difusión a lo largo de $[\bar{1}\bar{1}0]$ es más del doble que el valor obtenido a lo largo de $[\bar{1}\bar{1}2]$, es decir, el proceso de difusión que conlleva la migración de la vacante en la superficie es claramente anisótropo.

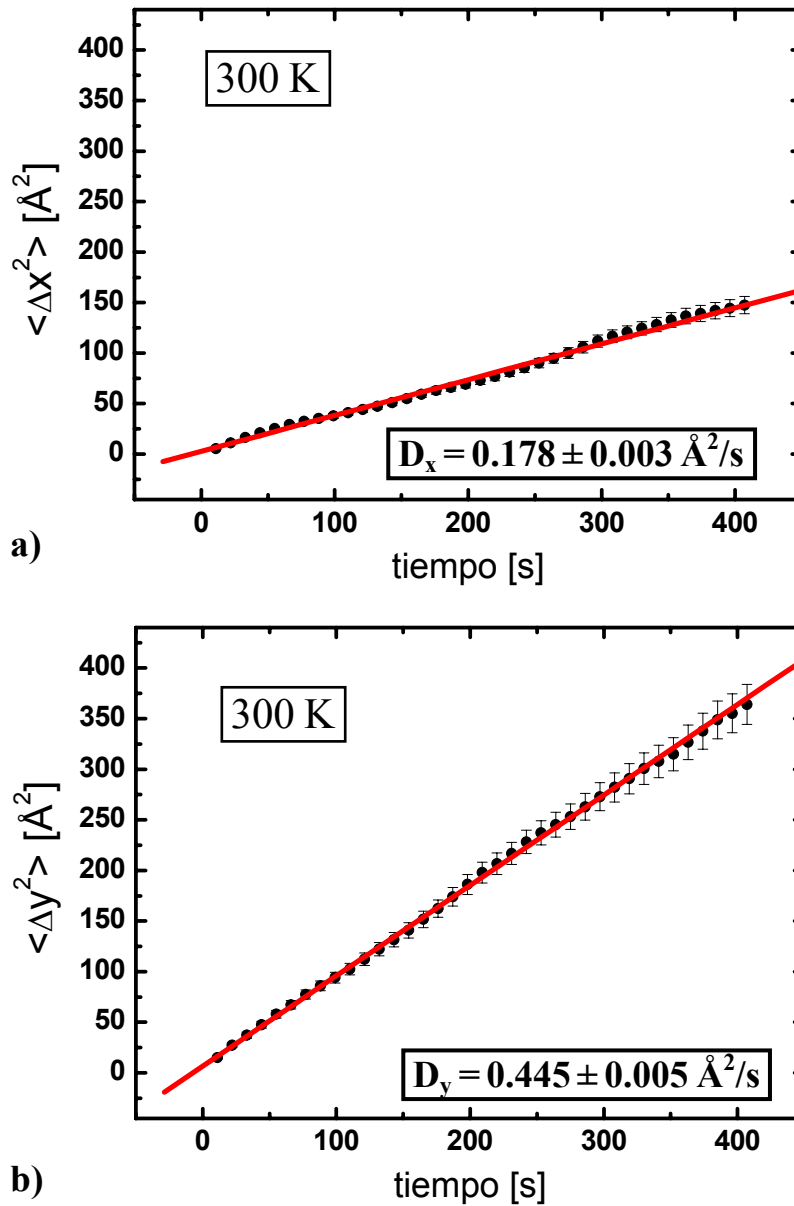


Figura 4.9. (a) y (b) Gráficas del desplazamiento cuadrático medio de la vacante a lo largo de $x[\bar{1}\bar{1}2]$ y a lo largo de $y[\bar{1}\bar{1}0]$, respectivamente, en función del tiempo. En ambos casos los coeficientes de difusión se obtienen de la relación de Einstein para un camino aleatorio en una dimensión: $\langle \Delta r^2 \rangle = 2Dt$

En un sistema bidimensional como el actual, el tensor de difusión puede ser definido como $\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} \\ D_{yx} & D_{yy} \end{pmatrix}$, donde $D_{xx} = \langle \Delta x^2 \rangle / 2t$, $D_{yy} = \langle \Delta y^2 \rangle / 2t$ y $D_{xy} = D_{yx} = \langle \Delta x \Delta y \rangle / 2t$. En el presente estudio, se han escogido dos ejes ortogonales ($[\bar{1}\bar{1}0]$ y $[\bar{1}\bar{1}2]$) como ejes principales, y se han calculado sus correspondientes componentes. Para una temperatura de muestra de 300 K, las componentes a lo largo de x y a lo largo de y son $D_x \equiv D_{xx} = 0.178 \pm 0.003 \text{ \AA}^2/\text{s}$ y $D_y \equiv D_{yy} = 0.445 \pm 0.005 \text{ \AA}^2/\text{s}$ (ver figura 4.9). El término cruzado $D_{xy} = D_{yx}$ también ha sido calculado y su valor a 300 K ($D_{xy} = 0.012 \pm 0.003 \text{ \AA}^2/\text{s}$) es despreciable en comparación con los de D_{xx} y D_{yy} a esta misma temperatura. Esto nos asegura que el tensor de difusión es diagonal en la base que se ha escogido, lo que justifica nuestra elección de los ejes ortogonales $[\bar{1}\bar{1}0]$ y $[\bar{1}\bar{1}2]$ como ejes principales.

Con el fin de continuar con el análisis cuantitativo de la anisotropía de la difusión, los coeficientes de difusión se midieron de forma independiente para la dirección x y la dirección y , en el mismo intervalo de temperaturas que el empleado en el apartado previo (desde 280 K hasta 300 K). En la figura 4.10 muestro las gráficas de tipo Arrhenius correspondientes a cada una de las direcciones. Como se aprecia en esta figura, el comportamiento anisótropo tiene lugar para todo el intervalo de temperaturas medido en los presentes experimentos. La energía de activación obtenida para la difusión de una vacante individual a lo largo de la dirección paralela a la fila de adátomos ($E_{dy} = 0.83 \pm 0.03 \text{ eV}$) es claramente menor que la energía de activación obtenida para la dirección perpendicular a estas filas ($E_{dx} = 0.95 \pm 0.04 \text{ eV}$). Estas medidas representan la primera confirmación cuantitativa experimental de la existencia de anisotropía en la difusión de vacantes individuales en la superficie Ge(111)-c(2x8) [Brihuega 2004].

El origen de esta anisotropía no es simple. Como se ha mencionado anteriormente, la anisotropía en la difusión de adátomos de Ge en la superficie perfecta (sin vacantes) Ge(111)-c(2x8) ya había sido detectada de forma cualitativa en experimentos previos [Feenstra 1992, Hwang 1994, Cherepanov 2002]. Por medio de cálculos DFT de primeros principios, se sugirió [Takeuchi 1994] que el origen de la anisotropía en la superficie perfecta podía ser doble. Por un lado, los caminos más favorables para la difusión de los adátomos de Ge son aquellos que conectan posiciones T_4 con H_3 (ver figura 4.11). Sin embargo, para uno de cada dos adátomos en la celda unidad (el

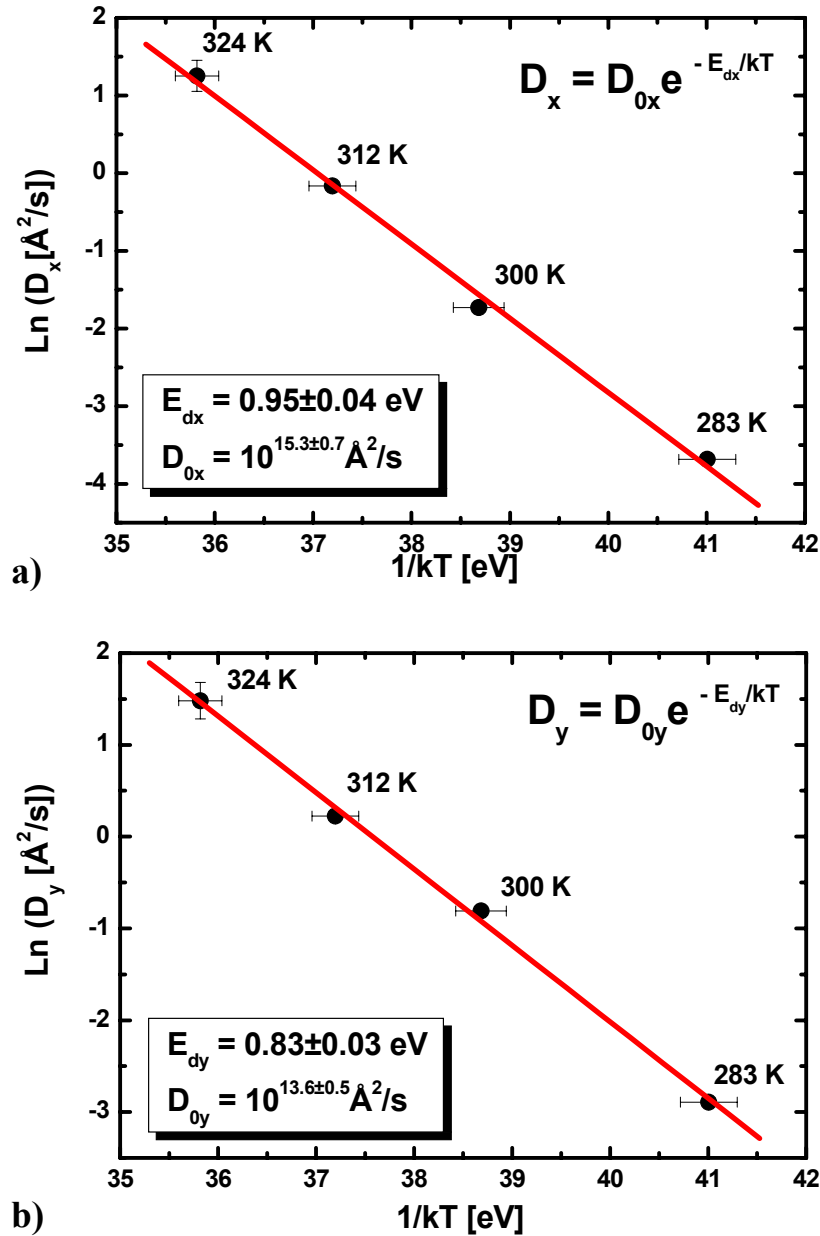


Figura 4.10. (a) y (b) Gráficas de tipo Arrhenius para el coeficiente de difusión a lo largo de x ($[\bar{1}\bar{1}2]$) y a lo largo de y ($[\bar{1}\bar{1}0]$) respectivamente. Las energías de activación (E_{dx} y E_{dy}) y los factores preexponenciales (D_{0x} y D_{0y}) para cada dirección, se obtienen del ajuste por mínimos cuadrados de los correspondientes datos (representado por las líneas continuas).

adátomo que está rodeado por cuatro restátomos), una de las tres posiciones H_3 accesibles (la que está a lo largo de $[\bar{1}\bar{1}2]$, que llamaremos H_{3D}) es mucho mayor en energía, ya que, como se aprecia en la Fig. 4.11a, uno de los tres átomos de la primera capa que rodea esta posición no está disponible para un posible enlace (ya está enlazado a un adátomo de Ge). Esta característica, cuyo origen proviene de la especial topología de la reconstrucción, parece ser la principal razón de la anisotropía en la difusión de adátomos. Por otro lado, se encontró que la difusión de adátomos tendía a estar muy

correlacionada a lo largo de $[\bar{1}\bar{1}0]$ y que el mecanismo mas probable de difusión a lo largo de esa dirección era el salto correlacionado de varios adátomos juntos de Ge. Por el contrario, los saltos correlacionados a lo largo de la dirección perpendicular $[\bar{1}\bar{1}2]$ se descartaron por completo (ver figura 4.11c).

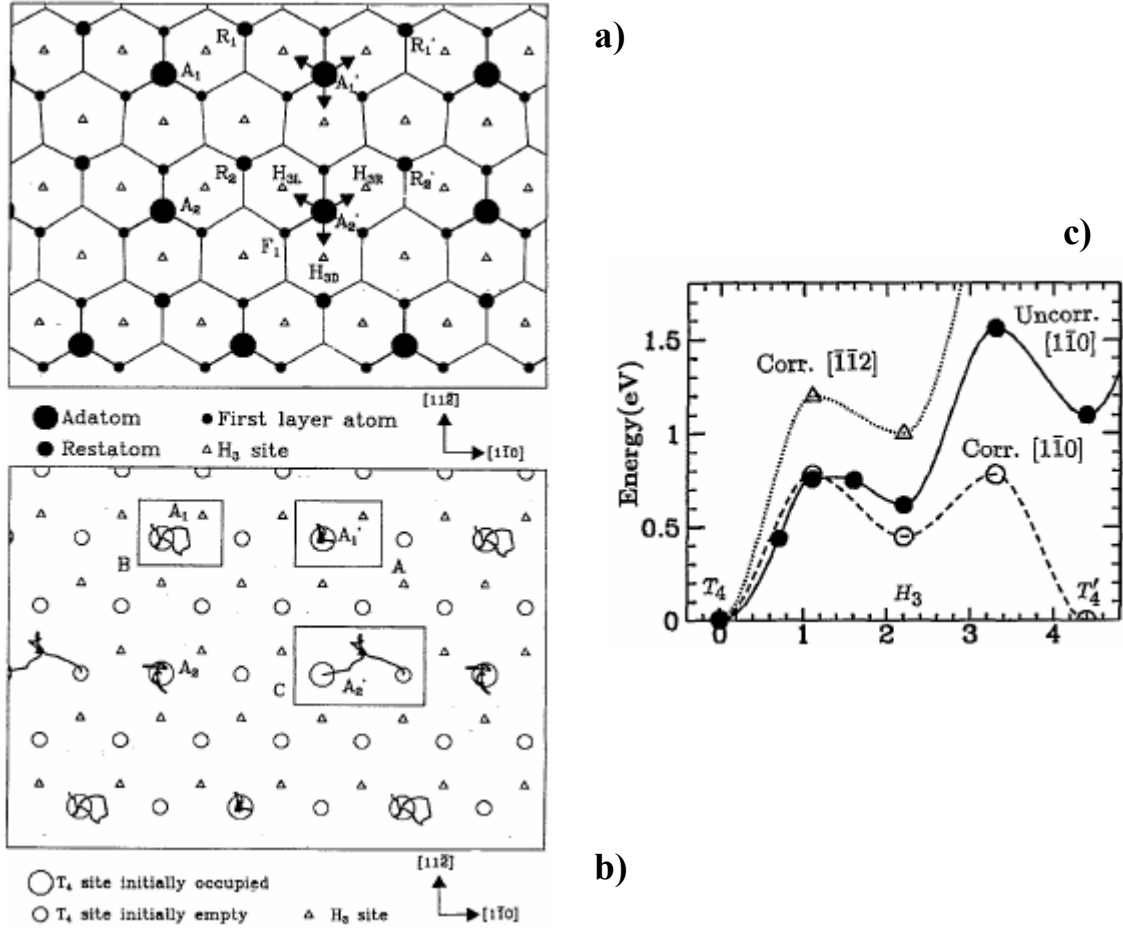


Figura 4.11. (a) Vista superior del modelo atómico para la reconstrucción Ge(111)-c(2x8). Los triángulos marcan posiciones H_3 . Las flechas indican posibles direcciones para el salto de los adátomos. (b) Vista superior de las trayectorias iniciales de los adátomos durante un cálculo de dinámica molecular de 1.5 ps a $\sim 300^\circ\text{C}$. (c) Curvas de energía potencial a $T = 0\text{ K}$ (normalizadas por adátomo de la superficie) para la difusión de adátomos. Curva continua: difusión de un adátomo individual (sin correlacionar) a lo largo del camino más favorable T_4 - H_{3R} - T'_4 paralelo a la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$. Curva de líneas discontinuas: igual que antes pero para el caso de difusión correlacionada de una fila completa de adátomos (A_2 y A'_2). Curva de puntos: difusión correlacionada de las filas de adátomos A_1 y A'_1 en la dirección $[\bar{1}\bar{1}2]$. Los círculos corresponden a puntos calculados y las líneas actúan como guía para el ojo. Las distancias están en Å. Figuras adaptadas de la referencia [Takeuchi 1994]

A pesar de que todos los cálculos se realizaron en una superficie que no presentaba vacantes, Takeuchi y colaboradores también sugirieron que en presencia de éstas la situación podría ser sustancialmente diferente, siendo el mecanismo de difusión más probable el movimiento simple sin correlacionar, donde los adátomos de Ge saltarían de uno en uno a lo largo de la fila de adátomos.

Para describir la anisotropía de la difusión hemos escogido un sistema de coordenadas ortogonal, lo que está justificado dado el carácter diagonal del tensor de difusión bidimensional (mostrado anteriormente). Este análisis está directamente relacionado con el transporte global de masa, que presenta un claro comportamiento anisótropo. Sin embargo, una comparación directa entre las barreras extraídas para la difusión a lo largo de cada dirección y los procesos a escala atómica no es sencilla, ya que los saltos de las vacantes individuales pueden involucrar movimientos simultáneos a lo largo de x y de y . Esto significa que las barreras extraídas en nuestros experimentos tienen que ser vistas como valores promedio al compararlas con los procesos a escala atómica. En este sentido, la barrera de difusión obtenida experimentalmente a lo largo de la dirección más favorable $[1\bar{1}0]$ tiene un valor ($E_{dy} = 0.83 \pm 0.03$ eV) que concuerda extraordinariamente bien con el calculado por Takeuchi y colaboradores [Takeuchi 1994] para la difusión correlacionada de los adátomos de Ge a lo largo de esta dirección en la superficie perfecta (0.8 eV). La barrera promedio para la difusión a lo largo de la dirección perpendicular ($E_{dx} = 0.95 \pm 0.04$ eV) es, sin embargo, algo menor que la esperada de los cálculos para la superficie perfecta (mayor que 1.0 eV).

La comparación entre las barreras medidas experimentalmente a lo largo de las dos direcciones perpendiculares y las barreras obtenidas a partir de cálculos de primeros principios en la superficie perfecta, podría sugerir que la existencia de saltos largos de las vacantes individuales a lo largo de las filas de adátomos (o lo que es lo mismo, la existencia de saltos correlacionados de adátomos) podría ser responsable de la anisotropía observada, ya que, como es bien sabido, la existencia de saltos largos en una dirección, y no en la otra, puede ser el origen de anisotropía en otras superficies [Oh 2002]. No obstante, en los experimentos actuales la existencia de estos saltos correlacionados a lo largo de $[1\bar{1}0]$ no ha sido detectada de forma clara. Aún así, se ha observado repetidamente que la formación de semivacantes separadas por uno o más adátomos de Ge (ver figura 4.4d) podría estar relacionada con la anisotropía. A pesar de que estas semivacantes corresponden a estados metaestables [Molinàs-Mata 1998], se ha detectado que, para todo el intervalo de temperaturas aquí empleado, éstas son mucho más móviles que las vacantes individuales. Por ejemplo, a 300K, la probabilidad de observar un proceso de difusión de una semivacante es aproximadamente tres veces mayor que la probabilidad correspondiente a una vacante individual (77 % frente a 28%). Debido a la especial configuración de la reconstrucción, una vez que se han

formado estas semivacantes, pueden moverse de forma separada a lo largo de las filas de adátomos, una situación que no puede tener lugar a lo largo de la dirección perpendicular a estas filas [Molinàs-Mata 1998]. Esto hace posible que las semivacantes puedan difundir de forma independiente distancias mayores a lo largo de $[\bar{1}\bar{1}0]$ que a lo largo de $[\bar{1}\bar{1}2]$. Este hecho, combinado con la mayor movilidad de las semivacantes mencionada anteriormente, tiende a favorecer el movimiento a lo largo de $[\bar{1}\bar{1}0]$ y, por tanto, la anisotropía de la difusión.

4.1.5 Creación de las vacantes a baja temperatura

Por último, también hemos abordado la posibilidad de la creación de vacantes individuales en un amplio rango de temperaturas. En los trabajos previos este proceso sólo había sido realizado a RT y, tal y como se ha descrito en los apartados anteriores, a esta temperatura las vacantes individuales difunden entre diferentes posiciones de la red. Aquí, nuestro principal interés radicaba en el régimen de baja temperatura (por debajo de RT) ya que, al tratarse de un proceso térmicamente activado, el movimiento de la vacante podría ralentizarse llegando incluso a detenerse. Esto podría abrir la posibilidad de crear modificaciones a la escala atómica permanentes en esta superficie a baja temperatura. En nuestros experimentos, hemos sido capaces de crear vacantes a temperaturas por encima de RT, y lo que es más importante a temperaturas muy por debajo de RT. Más concretamente, ha sido posible realizar de forma satisfactoria el proceso de extracción a temperaturas tan bajas como 40 K (lo que corresponde, aproximadamente, a la mínima temperatura obtenible con nuestro sistema experimental). Como se podría esperar, a temperaturas tan bajas las vacantes se mantienen completamente atrapadas y no difunden en absoluto. La figura 4.12 muestra el resultado de uno de estos experimentos en el cual se ha creado una vacante individual a 40 K.

Esta posibilidad de modificar la superficie a escala atómica en un amplio intervalo de temperaturas con un voltaje punta-muestra cero, ha inspirado un trabajo muy reciente [Sugimoto 2005] en el que ha sido posible, por primera vez, emplear el microscopio de fuerzas atómicas para realizar manipulaciones laterales a la escala atómica. En este trabajo, mediante la manipulación lateral de adátomos de Sn sustitucionales presentes en la superficie Ge(111)-c(2x8), se pudieron diseñar patrones atómicos, formados por estos adátomos de Sn, estables incluso a temperatura ambiente.

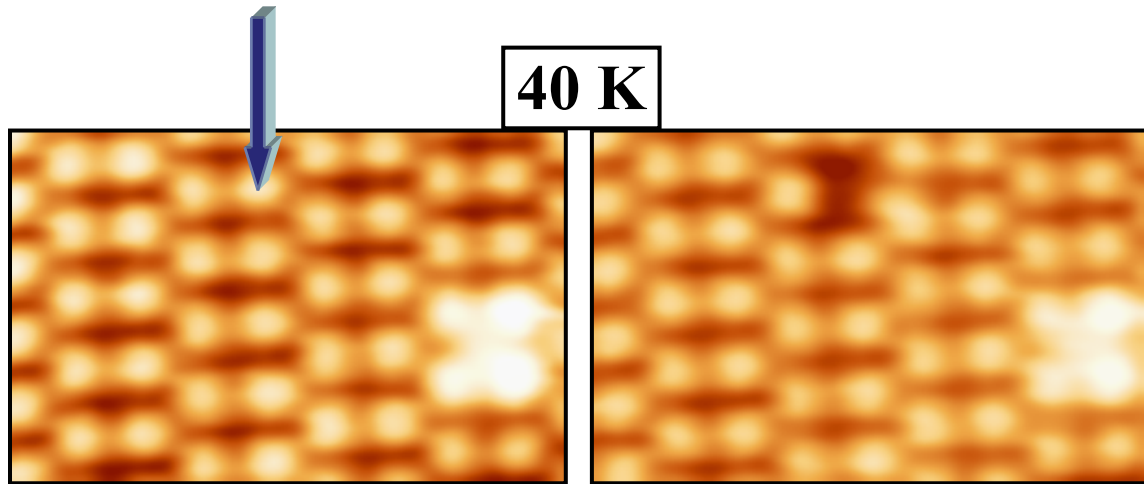


Figura 4.12. Ejemplo de la creación de una vacante individual a 40 K. Una vez que la vacante ha sido creada permanece fija en la misma posición. Tamaño de las imágenes $5.5 \times 4.0 \text{ nm}^2$; voltaje de muestra $+1.0 \text{ V}$; corriente de túnel 0.5 nA .

Dujardin y colaboradores [Dujardin 1998] han investigado acerca del mecanismo para la extracción de adátomos individuales de la superficie Ge(111)-c(2x8) mediante la punta del STM. De acuerdo con sus cálculos, a voltaje cero, cuando la punta se aproxima a la muestra suficientemente se puede producir una disminución sustancial de la energía de la barrera para la migración del adátomo desde la superficie hasta el extremo de la punta y, por tanto, puede tener lugar la creación de la vacante. La posibilidad de extraer adátomos a temperaturas tan bajas (40 K) como las aquí mostradas, parece indicar que el mecanismo propuesto por estos autores es aún válido a estas bajas temperaturas.

4.2 Difusión de adátomos individuales de Pb sobre la superficie Pb/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°

En esta sección analizaré el estudio de la adsorción y difusión de adátomos adicionales de Pb sobre la superficie Pb/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° a temperaturas inferiores a RT, pero por encima de la temperatura crítica (86 K) a la cual, como se mostró en el capítulo anterior, esta superficie se transforma de forma reversible en la fase Pb/Si(111)-(3x3).

La estructura de esta sección es la siguiente. Empezaré explicando las razones que nos impulsaron a abordar este trabajo. Posteriormente describiré el procedimiento experimental, la naturaleza de los adátomos y su sitio de adsorción. Terminaré mostrando el cuidadoso análisis que hemos realizado de la difusión de estos adátomos adicionales de Pb, descartando la influencia del STM en las medidas y obteniendo la energía de activación así como el factor preexponencial para la difusión.

4.2.1 Motivación

El interés de estudiar la difusión de adátomos individuales de Pb sobre la superficie Pb/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° es doble. Por un lado, en este sistema se ha observado previamente que la interfase entre las reconstrucciones (1x1) y ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° (($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) a partir de ahora) presentes en este sistema a RT es altamente móvil [Custance 2001b, Custance 2002]. Como ilustra la figura 4.13 las fronteras entre estas dos reconstrucciones presentan fluctuaciones, pudiéndose observar localmente cómo la relación entre la superficie ocupada por la (1x1) y la ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) en esta región oscila con el paso del tiempo. Estas fluctuaciones implican el movimiento cooperativo de un gran número de átomos de Pb. Por tanto, el estudio de los posibles caminos y energías de activación para la difusión de adátomos individuales de Pb adsorbidos sobre la fase ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Pb puede ser un primer paso para la comprensión de estas oscilaciones.

Por otro lado, como ya se explicó a lo largo de todo el capítulo anterior, en este sistema tiene lugar una transición de fase, mediada por la temperatura, en la cual la periodicidad ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) de la superficie existente a RT evoluciona de forma reversible hacia la simetría (3x3) existente a baja temperatura. Como mostraré posteriormente, la difusión de los adátomos de Pb adicionales tiene lugar a temperaturas mayores que la temperatura crítica de esta transición de fase (86 K) y, por tanto, se estudiará la difusión

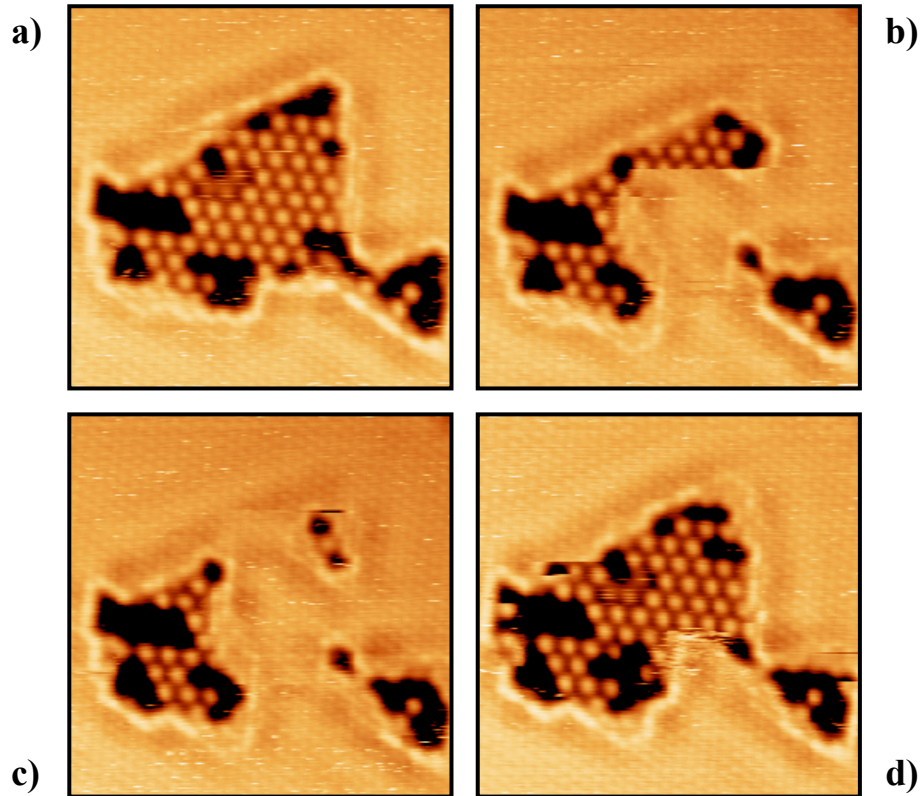


Figura 4.13. (a)-(d) Imágenes de STM, medidas a RT, que muestran fluctuaciones entre una isla de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y la región de (1×1) que la rodea. El tamaño de las imágenes es de $11 \times 11 \text{ nm}^2$ y las condiciones de túnel son $+0.15 \text{ V}$ y 0.1 nA . El tiempo de inicio para cada imagen es (a) 0s, (b) 140 s, (c) 186 s, (d) 698 s.

de los adátomos extra de Pb sobre la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. Sin embargo, cabe preguntarse si la fase (3×3) de baja temperatura subyacente tendrá alguna influencia en la difusión de estos adátomos a temperaturas muy inferiores a RT pero superiores a la temperatura crítica de la transición. Es bien sabido que la existencia de transiciones de fase de superficie puede afectar a la difusión dando lugar a comportamientos anómalos de la misma [Gomer 1990]. Por ejemplo, en las cercanías de una transición de fase de superficie se han predicho teóricamente [Ala-Nissila 1992, Vattulainen 1997, Baldan 2000] y observado experimentalmente [Wong 1985, Gomer 1990, Naumovets 1998, Cai 2002] dependencias con la temperatura de tipo no-Arrhenius. En particular, en la superficie W(100), que presenta la transición de fase reversible $c(2 \times 2) \Leftrightarrow (1 \times 1)$, se ha estudiado experimentalmente [Cai 2002, Cai 2003] la difusión de H, encontrándose un comportamiento anómalo del coeficiente de difusión D en las cercanías de esta transición estructural. Más concretamente se detectó que el coeficiente de difusión experimentaba una fuerte disminución a temperaturas cercanas a la de la transición (ver figura 4.14). Por tanto,

intentaremos detectar si la existencia de la transición de fase ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) $\Leftrightarrow$ (3×3) afecta de algún modo a la difusión del adátomo extra de Pb.

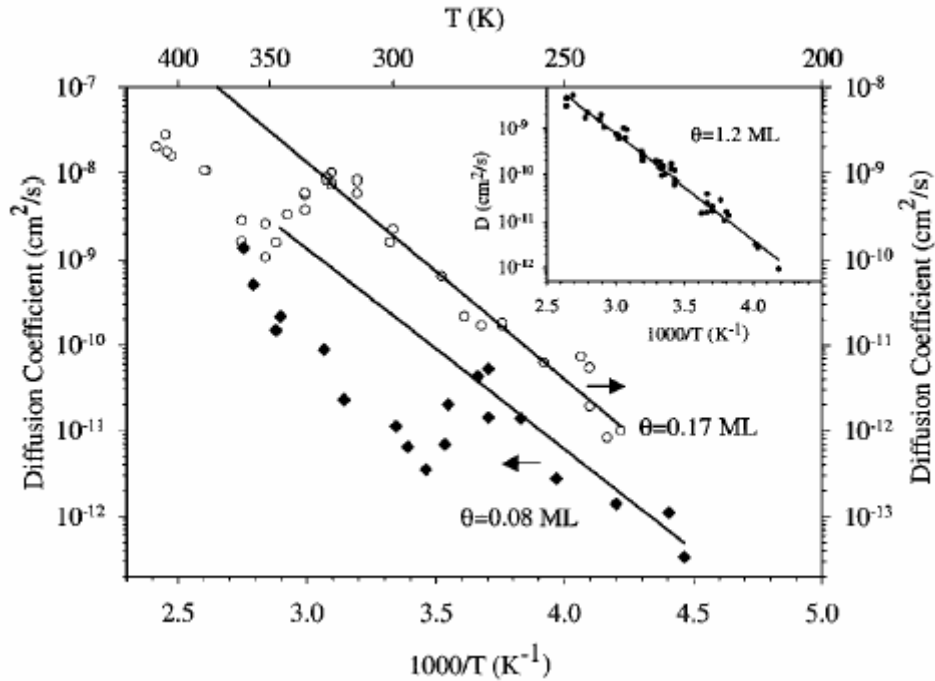


Figura 4.14. Coeficiente de difusión del H en W(100) representado frente al inverso de la temperatura para distintos recubrimientos de H. La desviación del valor de D del comportamiento de tipo Arrhenius se produce a temperaturas cercanas a la temperatura crítica de la transición, que es menor para 0.08 ML que para 0.17 ML (y que no tiene lugar para 1.2 ML por lo que no se observa ninguna anomalía en D para este recubrimiento). Las líneas continuas son ajustes a la ley de Arrhenius. Los ejes verticales han sido desplazados para una mayor claridad. Figura adaptada de [Cai 2002].

4.2.2 Detalles experimentales y naturaleza de los adátomos

Estudiar correctamente la difusión de adátomos adicionales de Pb sobre la superficie Pb/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) requiere crecer dominios de esta fase lo más grandes y libres de defectos que sea posible. Con este fin se empleó exactamente la misma preparación del sustrato que la mostrada en la sección 3.2 que, como se vio, daba lugar a grandes regiones libres de defectos. Resumiendo, depositamos ~ 1 ML de Pb sobre Si(111)-(7×7) a temperatura ambiente y calentamos posteriormente a $\sim 450^\circ\text{C}$ hasta obtener un recubrimiento final de ~ 0.6 - 0.7 ML. Este procedimiento da lugar a superficies en las que, a temperaturas inferiores a RT, coexisten islas de ($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-Pb con regiones de ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Pb [Custance 2001b, Brochard 2002, Custance 2002].

De forma natural, existen algunos adátomos adicionales de Pb en la superficie y a muy baja temperatura suelen encontrarse cerca de las fronteras con la fase $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -Pb o de las zonas defectuosas. En la figura 4.15a, medida a 40 K, podemos ver, cerca de una zona defectuosa, una forma triangular brillante señalada con un círculo que hemos asociado a un adátomo adicional de Pb adsorbido sobre la superficie Pb/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$. Si se aumenta la temperatura de la muestra de forma continua mientras se adquiere una película de STM, se puede observar como el adátomo permanece inmóvil hasta que se alcanza una temperatura de ~ 145 K y cómo a partir de esta temperatura empieza a difundir sobre la reconstrucción $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ (ver figura 4.15). Esta temperatura nos da una primera indicación acerca del comienzo de la difusión de los adátomos de Pb en esta superficie.

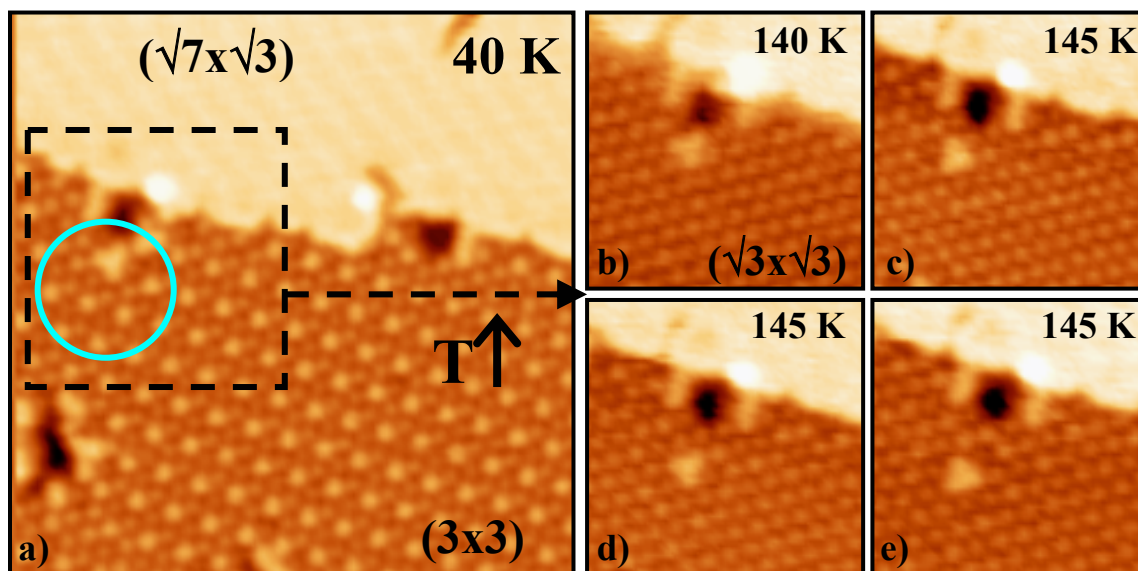


Figura 4.15. (a) Imagen de STM, medida a 40 K, que muestra un adátomo extra de Pb (señalado con un círculo) existente de forma natural en la superficie Pb/Si(111)- (3×3) . (b) Imagen de STM que muestra exactamente la misma región que la recuadrada en (a) pero a 140 K. En ella se observa que la transición de fase $(\sqrt{3}\times\sqrt{3}) \leftrightarrow (3\times 3)$ ha tenido lugar y que el adátomo de Pb ocupa la misma posición que ocupaba en (a). (c)-(e) Imágenes de STM, medidas en la misma región que (b), pero a 145 K, en las que se puede apreciar cómo el adátomo adicional de Pb comienza a difundir por la $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. El tiempo transcurrido para cada imagen desde la adquisición de (a) es : (b) 6 horas 28 minutos, (c) 6 horas 55 minutos, (d) 7 horas 15 minutos, (e) 7 horas 37 minutos. Las condiciones de túnel son -1.5 V; 0.2 nA para todas las imágenes.

Con el fin de confirmar la naturaleza de los adátomos (es decir, que realmente corresponden a átomos de Pb) y además tener un mayor número de ellos que los que existen de forma natural en la superficie, se ha procedido a depositar pequeñas cantidades de Pb manteniendo la muestra a baja temperatura ($T < 140$ K). Para ello se ha empleado la misma célula de evaporación de Pb que para la preparación del substrato Pb/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$, lo que garantiza una buena calibración y limpieza del depósito de

Pb. El depósito se hizo en el régimen de ultra bajo recubrimiento, depositando típicamente ~ 0.005 ML de Pb. En la figura 4.16 podemos ver el resultado de dos de estas evaporaciones en frío. En estas imágenes se puede apreciar un importante incremento en la presencia de las formas triangulares brillantes (inicialmente asociados con adátomos adicionales de Pb) sobre la fase ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$). Esto confirma que estas formas triangulares corresponden, en efecto, a adátomos de Pb individuales adsorbidos sobre la superficie Pb/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$).

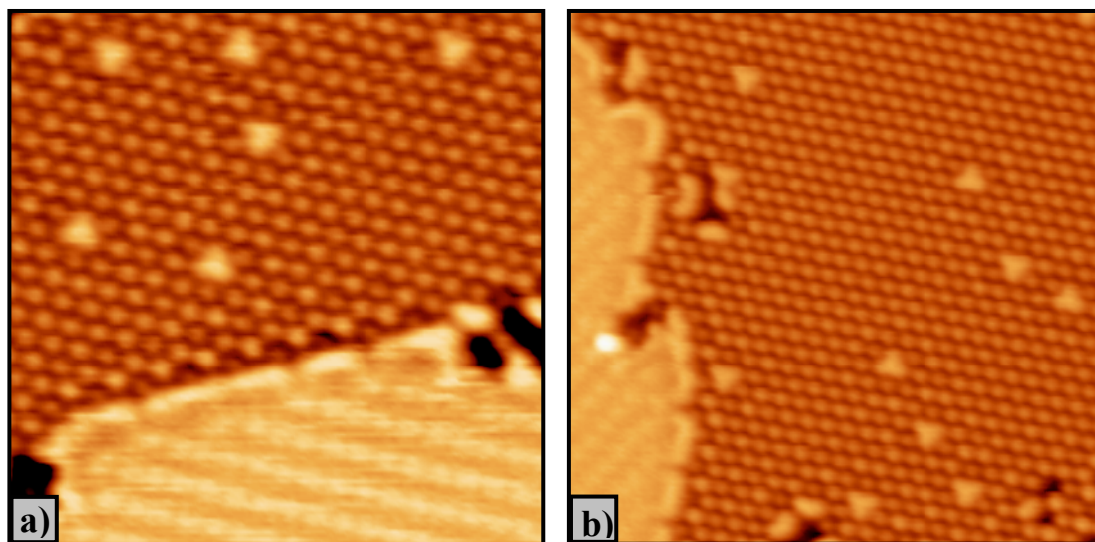


Figura 4.16. (a),(b) Imágenes de STM que muestran el aspecto típico de la muestra tras el depósito en frío de ~ 0.005 ML de Pb. Las protuberancias triangulares corresponden a los adátomos adicionales de Pb adsorbidos sobre la fase ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°. (a) Tamaño de la imagen $13 \times 13 \text{ nm}^2$, $T = 145 \text{ K}$. (b) Tamaño de la imagen $18 \times 18 \text{ nm}^2$, $T = 140 \text{ K}$. Condiciones de túnel para ambas imágenes: -0.5 V , 0.1 nA .

4.2.3 Análisis de la difusión de los adátomos individuales de Pb

Una vez que se ha identificado de manera positiva a los adátomos de Pb sobre la superficie de Pb/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$), lo primero que hay que hacer para poder estudiar la difusión de los mismos es determinar cuál o cuáles son sus sitios de adsorción en este sistema. Los datos de STM (ver figura 4.17) sugieren que el adátomo adicional de Pb se encuentra adsorbido en posiciones de tipo T_4 . El aspecto triangular observado en las imágenes de estados ocupados vendría dado tanto por la contribución del adátomo adicional de Pb, como por la de sus tres primeros vecinos de Pb a los cuales probablemente esté enlazado. De las imágenes de STM no es posible precisar la posición vertical del adátomo extra, pudiendo este adátomo estar adsorbido a una altura ligeramente superior a la los átomos de Pb de la ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) o incluso estar a la misma altura que éstos formando lo que podríamos calificar de algún modo como una (1x1)-Pb

(con átomos de Pb en posiciones T_4) muy local. Este sitio de adsorción de tipo T_4 para el adátomo de Pb se observa tanto a temperaturas mayores que la temperatura crítica de la transición (86 K) (Fig. 4.17a-4.17c), a las cuales la superficie presenta una simetría ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$), como a temperaturas inferiores a T_c (Fig 4.17d-4.17f) donde la simetría del sustrato es (3x3).

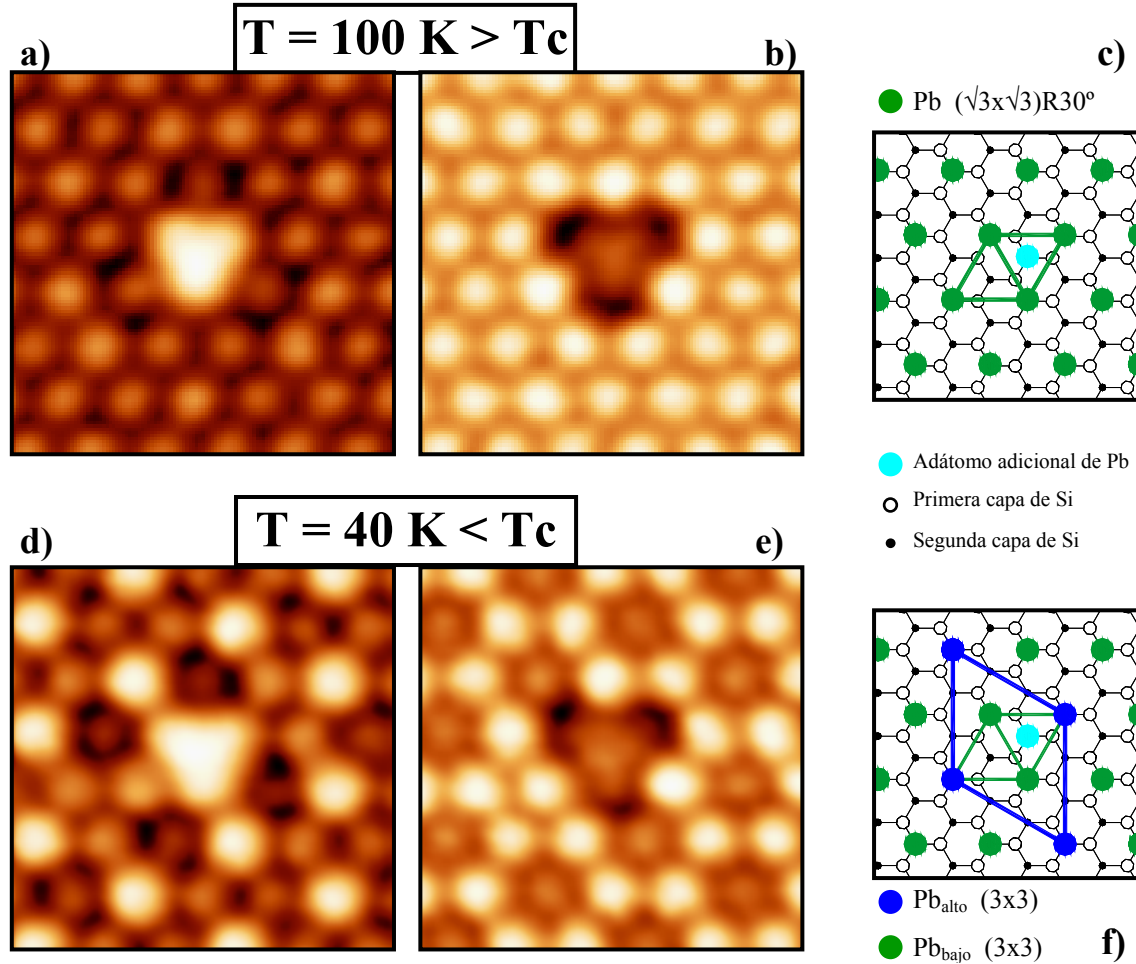


Figura 4.17. Imágenes de STM, medidas simultáneamente a doble polaridad, que sugieren que el adátomo adicional de Pb se adsorbe en una posición de tipo T_4 tanto a $T > T_c$ (a),(b) como a $T < T_c$ (d),(e). (c) y (f) Vista superior del modelo atómico para el adátomo de Pb adsorbido en la fase de alta temperatura ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) y de baja temperatura (3x3) respectivamente. Voltaje de muestra de (a) y (d) -0.5 V; de (b) y (e) +0.5 V. Corriente de túnel de (a),(b),(d),(e) 10 nA.

Como se mencionó anteriormente, estos adátomos adicionales de Pb comienzan a adquirir cierta movilidad a temperaturas de ~ 145 K. Esta movilidad ha sido estudiada mediante la adquisición de películas de STM, en las cuales se ha vuelto a utilizar la corrección de deriva residual para poder barrer tiempos largos en una misma región de la superficie. Además, con el fin de analizar la difusión de estos adátomos de Pb, se ha desarrollado una herramienta de software [WSxM] que, una vez adquiridos los datos experimentales, sigue y registra de forma automática la posición (x, y) de una

determinada estructura, en el presente caso el adátomo extra de Pb, a lo largo de las diferentes imágenes de una película de STM. En la figura 4.18 muestro el ejemplo de una de estas películas de STM medida a una temperatura de muestra de 150 K. La duración total de esta película es de 8290 segundos y consta de 631 imágenes. En las figuras 4.18a-4.18c muestro tres de estas imágenes en las que se puede ver al adátomo de Pb en tres de las distintas posiciones ocupadas durante la película, en particular la posición inicial (a), una intermedia (b), y la final (c).

La figura 4.18d ilustra el resultado obtenido tras procesar la película de STM mediante el programa de seguimiento automático de partículas anteriormente introducido. En esta figura se superpone un mapa con todas las posiciones ocupadas por el adátomo de Pb a lo largo de las 631 imágenes de la película, sobre la imagen inicial de la misma. Como se puede apreciar, el adátomo de Pb se mueve de forma aleatoria ocupando siempre posiciones de tipo T_4 de la reconstrucción ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$), con lo que su desplazamiento tiene lugar dentro de la red de panal de abeja formada por estas posiciones de tipo T_4 . Además, el salto del adátomo tiene lugar a primeros vecinos, es decir, el adátomo de Pb siempre salta a una de las tres posiciones de tipo T_4 más cercanas a él (excepcionalmente se pueden observar saltos aparentemente dobles, pero en realidad éstos corresponden a dos saltos individuales que tienen lugar más rápido que el tiempo transcurrido entre dos imágenes consecutivas).

La posible existencia de una interacción punta-muestra que modifique la energía de la barrera ha sido estudiada cuidadosamente con el fin de realizar los experimentos bajo unas condiciones de túnel para las cuales no exista influencia de la punta en la difusión. Para ello se adquirieron películas de STM a 148 K en las cuales se obtuvo la frecuencia de salto de los adátomos de Pb en función de las condiciones de túnel. Así, se observó que la aplicación de altos voltajes de muestra incrementaba la movilidad de los adátomos de manera notable. Este aumento de la movilidad es aún mayor a voltajes de muestra positivos, llegando a incrementarse en más de un orden de magnitud a +1.0 V. La influencia de la corriente de túnel es mucho menor, siendo necesario alcanzar muy altas corrientes (~ 10 nA) para poder apreciar alguna variación en la frecuencia de salto de estos adátomos. En la figura 4.19 resumo el resultado de este análisis. Como se puede apreciar, dependiendo de las condiciones de túnel empleadas, el movimiento del adátomo se ve afectado o no debido a la interacción con la punta. En particular, se

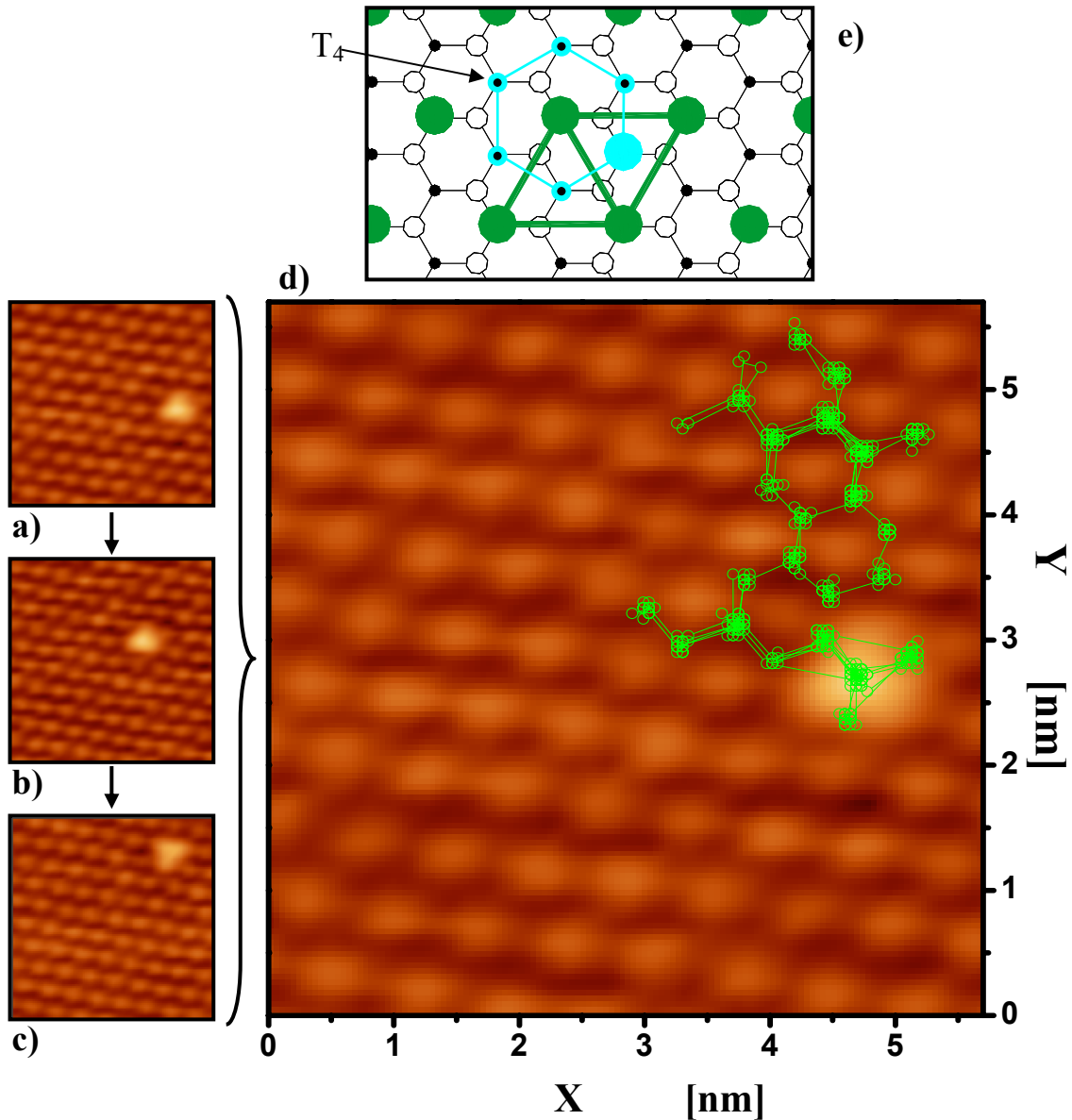


Figura 4.18. (a)-(c) Imágenes extraídas de una película de STM. (d) Imagen inicial de la misma película de STM en la que se indican todas las posiciones ocupadas por el adátomo extra de Pb a lo largo de la película (círculos) unidas por líneas que conectan posiciones consecutivas. Temperatura de la muestra 150 K. Condiciones de túnel -0.5 V, 0.1 nA. Tamaño de la imagen 5.7 x 5.7 nm². Duración total de la película 8290 s, número de imágenes 631, número de saltos 71. (e) Vista superior que muestra un esquema de la superficie ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) con un adátomo adicional de Pb adsorbido y un hexágono de la red de panal de abeja formada por las posiciones de tipo T_4 por las cuales se mueve este adátomo.

observó que para voltajes de muestra entre -1.0 V y +0.5 V y corrientes de túnel menores que 1 nA la frecuencia de salto permanecía invariable, con lo que, trabajando en esa ventana de condiciones de túnel, la difusión del adátomo de Pb no se ve modificada por la presencia de la punta del STM. Para el presente trabajo se empleó un voltaje de muestra de -0.5 V y una corriente de túnel de 0.1 nA evitando así cualquier influencia del STM en la dinámica de la difusión.

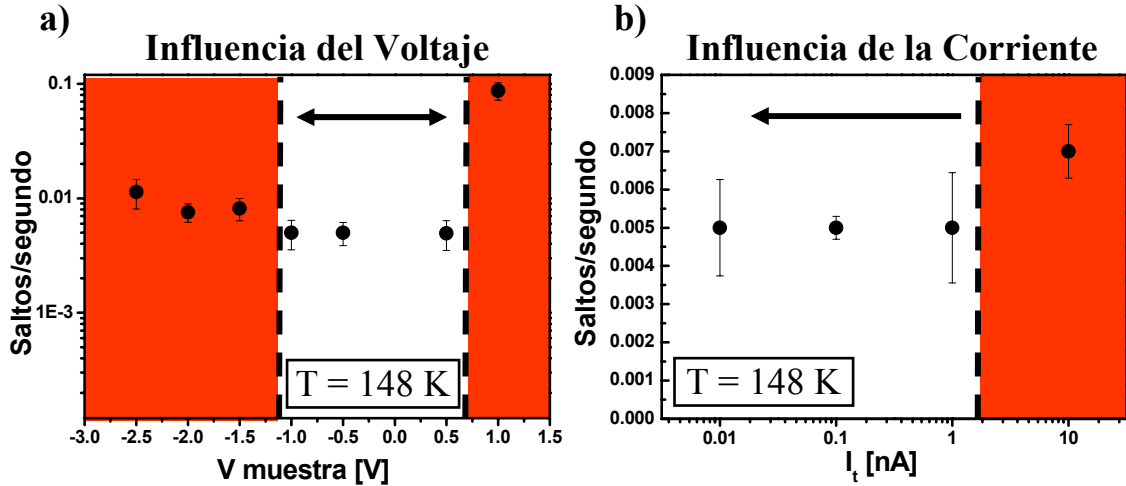
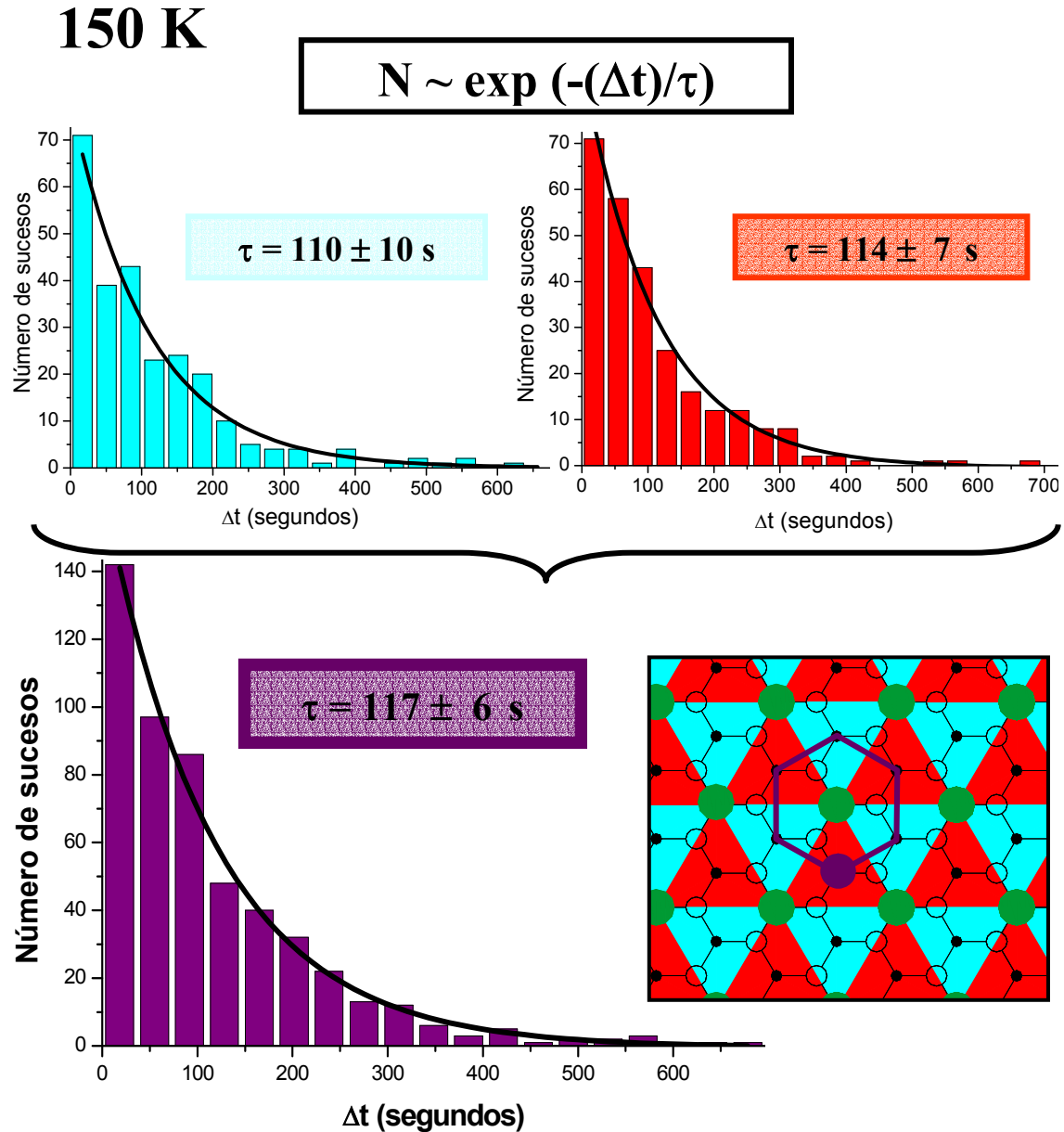


Figura 4.19. (a) Gráfica de la frecuencia de salto en función del voltaje de muestra aplicado para una temperatura de muestra de 148 K y una corriente de túnel de 0.1 nA. Las flechas indican los voltajes de muestra que no afectan a la dinámica de la difusión. (b) Gráfica de la frecuencia de salto en función de la corriente de túnel para una temperatura de muestra de 148 K y un voltaje de muestra de -0.5 V. La flecha indica las corrientes de túnel que no afectan a la dinámica de la difusión.

Como se comentó anteriormente, los adátomos de Pb se mueven entre las distintas posiciones de tipo T_4 de la superficie. Dentro de la celda unidad ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) existen dos posiciones de tipo T_4 disponibles que, por tanto, serán los dos posibles sitios de adsorción del sistema. Con el fin de determinar si, como cabría esperar, estas dos posiciones son energéticamente equivalentes, se ha realizado un análisis estadístico de la distribución de probabilidad del tiempo de residencia para cada una de ellas. Este análisis estadístico consiste en realizar un histograma del tiempo transcurrido entre dos saltos consecutivos. Si esta distribución se ajusta a una función exponencial decreciente de la forma $N \propto \exp(-(\Delta t)/\tau)$, donde N es el número de sucesos, Δt es el tiempo entre saltos y τ es el tiempo medio de residencia, significa que la difusión se realiza mediante sucesos estadísticamente independientes y del ajuste de los datos experimentales es posible obtener el tiempo medio de residencia para cada una de las dos posiciones. Como se aprecia en las figuras 4.20a y 4.20b, los histogramas para las dos posiciones de tipo T_4 de la celda unidad se ajustan perfectamente a esta función exponencial decreciente. Además, dentro del error experimental, los tiempos medios de residencia para ambos sitios son idénticos. Todo esto significa que ambas posiciones de adsorción son equivalentes y que la difusión se realiza a través de una única barrera de activación mediante saltos estadísticamente independientes.



Con el fin de determinar si el proceso de difusión está activado térmicamente, se realizaron los experimentos a distintas temperaturas. En las figuras 4.21a y 4.21c muestro las posiciones y el camino recorrido por dos adátomos de Pb a 160 K y 150 K respectivamente. En ellas se puede apreciar nuevamente como los adátomos de Pb se mueven dentro de la red de panal de abeja formada por las posiciones de tipo T_4 . Esta situación es la observada en todo el intervalo de temperaturas empleado en este estudio

(145-165 K). Además, cuando se incrementa la temperatura de la muestra se observa un aumento en la frecuencia de salto de estos adátomos de Pb, lo que confirma que se trata de un movimiento térmicamente activado. Para analizar cuantitativamente este movimiento y así poder determinar tanto la energía de activación como el factor preexponencial, se adquirió un elevado número de películas de STM a partir de las cuales se obtuvo la frecuencia de salto en función de la temperatura. De la representación de los datos experimentales en una gráfica de tipo Arrhenius se obtuvo una energía de activación $E_d = 0.45 \pm 0.01$ eV y un factor preexponencial de $10^{13.0 \pm 0.4}$ Hz (Fig. 4.21d).

De nuestros resultados experimentales se extraen dos conclusiones. En primer lugar, el valor obtenido para la energía de activación (0.45 eV) implica que los adátomos de Pb han de presentar una gran movilidad a RT, lo que sería compatible con la hipótesis de que las fluctuaciones existentes entre las fases (1x1) y ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) a esta temperatura se deban al movimiento cooperativo de un gran número de adátomos de Pb sobre la fase ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$). En segundo lugar, como se aprecia en la figura 4.21d, en el intervalo de temperaturas entre 145 K y 165 K los datos experimentales se ajustan perfectamente a un comportamiento de tipo Arrhenius y no se observa ninguna caída anómala de la frecuencia de salto para este intervalo de temperaturas. Además, el valor obtenido para el factor preexponencial está dentro de lo considerado normal para un proceso simple de difusión [Kellog 1994]. Por tanto, aparentemente, la fase de baja temperatura (3x3) subyacente no está afectando a la dinámica de la difusión. Esto no es demasiado sorprendente si consideramos el intervalo de temperaturas estudiado. El coeficiente de difusión se puede comportar de forma anómala debido al valor divergente de la fricción a temperaturas cercanas a la temperatura crítica de la transición [Ala-Nissila 1992, Cai 2002]. Sin embargo, en nuestro experimento, las temperaturas para las cuales la frecuencia de salto de los adátomos de Pb es compatible con las medidas de STM, están algo alejadas de la temperatura crítica de la transición ($T_{\text{mínima}}/T_c < 0.6$) como para que ésta afecte de forma apreciable a la dinámica de la difusión de los adátomos individuales.

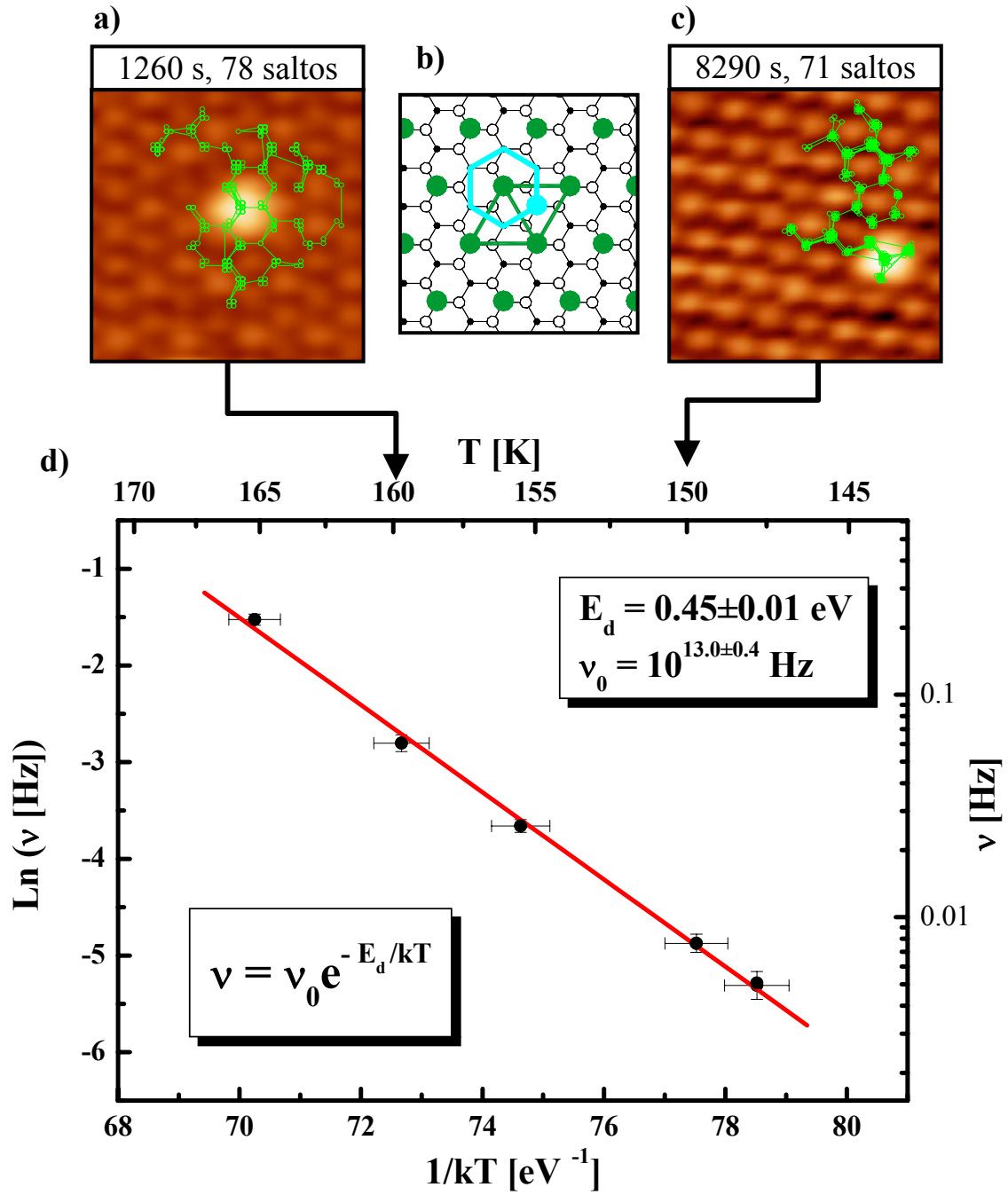


Figura 4.21. (a), (c) Imágenes iniciales de dos película de STM en las que se indican todas las posiciones ocupadas por el adátomo adicional de Pb a lo largo de la película (círculos) unidas por líneas que conectan posiciones consecutivas. Se puede apreciar como la movilidad es mucho mayor a 160 K (a) que a 150 K (c). (b) Vista esquemática en la que se señala un posible camino de difusión (entre sitios de tipo T_4) para el adátomo adicional de Pb en la superficie $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. (d) Gráfica de tipo Arrhenius para la frecuencia de salto ν . La energía de la barrera (E_d) y el factor preexponencial (ν_0) se obtienen del ajuste, por mínimos cuadrados para la expresión de Arrhenius (representado por la línea continua).

4.3 Influencia de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ en el sistema adátomos extra de Pb adsorbidos sobre 1/3 ML Pb/Si(111): modificación del sustrato e interacción adátomo-adátomo

En la sección anterior expuse nuestros resultados en relación a la difusión de adátomos individuales de Pb sobre la superficie Pb/Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. Tal y como se mostró, para el intervalo de temperaturas estudiado (145-165 K) la difusión de estos adátomos adicionales no presenta ninguna anomalía. Sin embargo, como ya se ha explicado, en esta superficie tiene lugar una transición de fase estructural mediada por la temperatura debido a la cual la simetría de la superficie evoluciona desde una $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ a RT hasta una (3×3) a baja temperatura. Cabe preguntarse, entonces, si la existencia de la fase de baja temperatura subyacente tiene alguna influencia en la adsorción de los adátomos adicionales de Pb a temperaturas mayores que T_c (en el capítulo anterior se determinó que para las superficies libres de defectos $T_c = 86$ K). Como mostraré en esta sección, éste es, en efecto, el caso. Veremos cómo la presencia de los adátomos adicionales de Pb crea una modificación local del sustrato que puede ser explicada por la existencia de la fase de baja temperatura (3×3) subyacente. Además, cuando coexistan varios adátomos adicionales de Pb sobre la superficie, se mostrará la existencia de una interacción adátomo-adátomo mediada por el sustrato.

4.3.1 Perturbación del sustrato inducida por el adátomo adsorbido

Las medidas de STM revelan la existencia de una perturbación en la superficie Pb/Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ inducida por la adsorción de un adátomo adicional de Pb. En las imágenes de STM a temperaturas inferiores a RT, pero mayores que T_c , puede verse cómo el adátomo adicional de Pb produce una distorsión local del sustrato. En la fase de alta simetría $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ todos los átomos de Pb son equivalentes y la superficie presenta una corrugación homogénea, sin embargo, esta homogeneidad en la corrugación desaparece cuando se adsorbe un adátomo adicional de Pb.

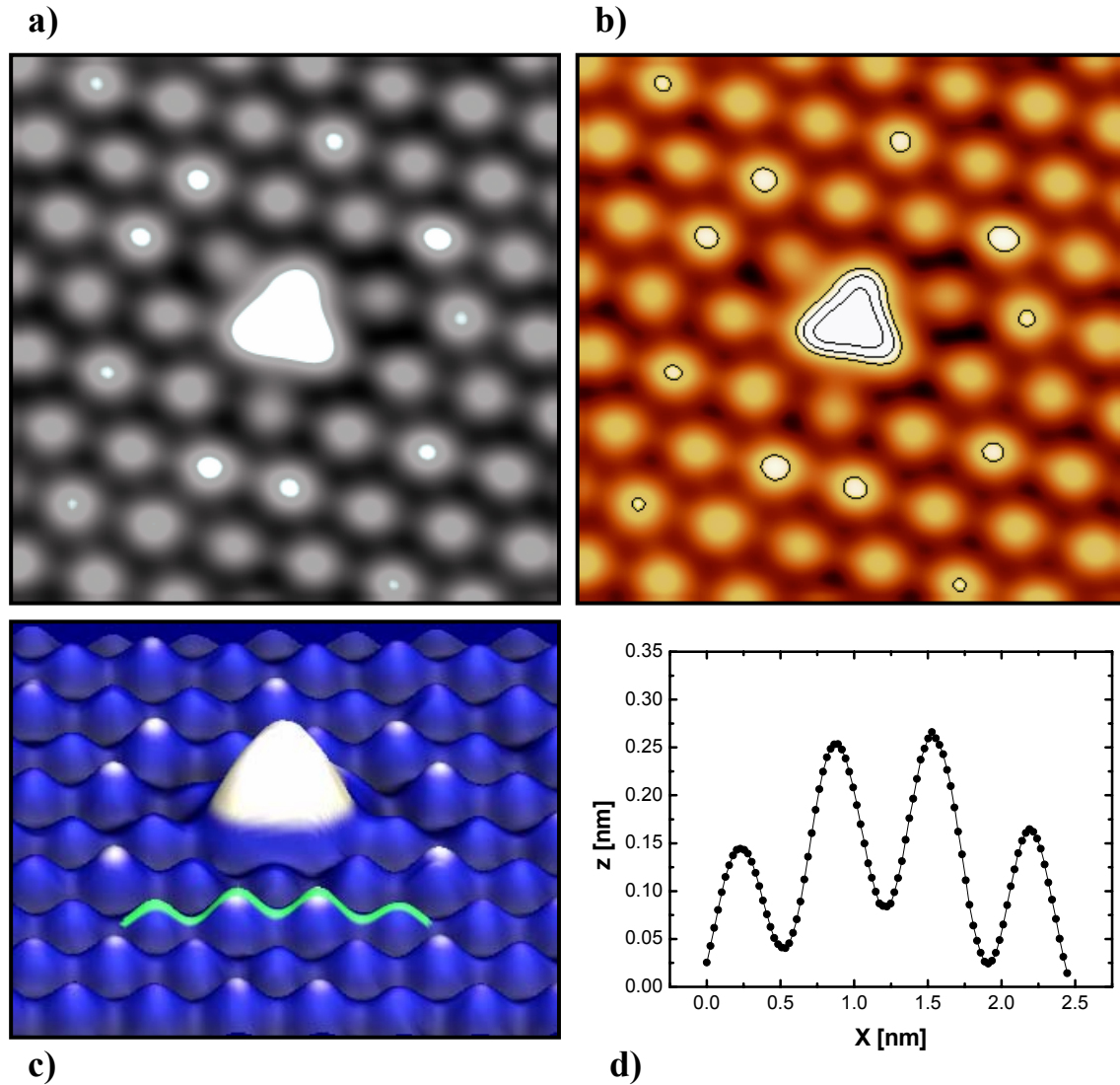


Figura 4.22. (a)-(c) Imágenes de STM que muestran la perturbación producida en el sustrato por la adsorción de un adátomo adicional de Pb. (a) y (b) corresponden a la misma imagen de STM. En (b) se han marcado algunos contornos de altura constante correspondientes a máximos locales de la imagen. La imagen (c) muestra otro adátomo y se representa en 3D para que pueda apreciarse con más claridad el desplazamiento vertical de los átomos de la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. (d) Perfil obtenido a lo largo de la línea marcada en (c). Las imágenes se adquirieron a 150 K. Las condiciones de túnel de (a) y (b) son -0.5 V, 0.1 nA y las de (c) son -1.5 V, 0.1 nA. Tamaño de todas las imágenes: $4.5 \times 4.5 \text{ nm}^2$.

En las figuras 4.22a-4.22d, medidas a 150 K, se muestra la modificación local del sustrato producida por la presencia del adátomo adicional de Pb. Las figuras 4.22a y 4.22b corresponden a la misma imagen de STM; en (b) se han marcado algunos contornos de altura constante con el fin de identificar a los átomos de la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ cuya posición vertical se ha incrementado debido a la presencia del adátomo extra de Pb. En la figura 4.22c se muestra la imagen de otro adátomo extra de Pb representada en 3D para facilitar la observación del desplazamiento vertical de los átomos de la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. Además, en la figura 4.22d se muestra un perfil, a lo largo de la línea marcada en la Fig.

4.22c, donde se puede apreciar de forma cuantitativa la magnitud de este desplazamiento (aproximadamente $0.1 \text{ \AA}$).

Esta modificación del sustrato puede explicarse en términos de la fase (3×3) de baja temperatura subyacente. El patrón de los desplazamientos verticales puede entenderse como la estabilización local de tres dominios de la fase (3×3) de baja temperatura. Cada uno de estos tres dominios se originaría en cada uno de los tres primeros vecinos del adátomo adicional de Pb, es decir, la presencia de este adátomo adicional desplazaría verticalmente hacia arriba los tres átomos de la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ a los que presumiblemente está enlazado y, a partir de estos átomos, se crearían tres dominios traslacionales distintos de la fase (3×3) (o lo que es lo mismo, un átomo alto y dos bajos por celda unidad). Los tres primeros vecinos del adátomo adicional de Pb marcan la posición de los átomos altos para cada uno de los tres dominios. Con el fin de ilustrar esto, en la figura 4.23a se muestra una imagen de STM de un adátomo de Pb adsorbido sobre la superficie $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ medida a 150 K. En la figura 4.23b se muestra una vista superior donde se representa, de forma esquemática, el adátomo adicional de Pb adsorbido sobre una red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ sin modificar. La estabilización local de los tres dominios de (3×3) se esquematiza en la imagen de STM de la figura 4.23c y en el modelo de la figura 4.23d.

Con el fin de profundizar en el origen del patrón de los desplazamientos observado mediante STM, se estableció una colaboración con el Dr. A. Cano, y los Profs. J.J. Sáez y A.P. Levanyuk del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid, para interpretar los datos experimentales partiendo una de las extensiones de la teoría de Landau: la teoría del medio continuo para defectos y transiciones de fase estructurales [Levanyuk 1987]. Los adátomos adicionales de Pb se consideraron como defectos en el sentido de que representan una perturbación de la superficie ideal.

La perturbación del sustrato debida a la adsorción del adátomo adicional de Pb se puede reproducir considerando tres fuerzas externas puntuales, de la misma magnitud, actuando en la dirección vertical sobre los tres primeros vecinos del adátomo:

$$F(\mathbf{r}) = f \sum_{i=1}^3 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (4.1)$$

donde f es la fuerza que actúa sobre el vecino i (en este caso igual para los tres vecinos) que se encuentra en la posición $\mathbf{r}_i$. Basándose en la existencia del fonón blando en la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, se puede obtener [Cano 2005] que los

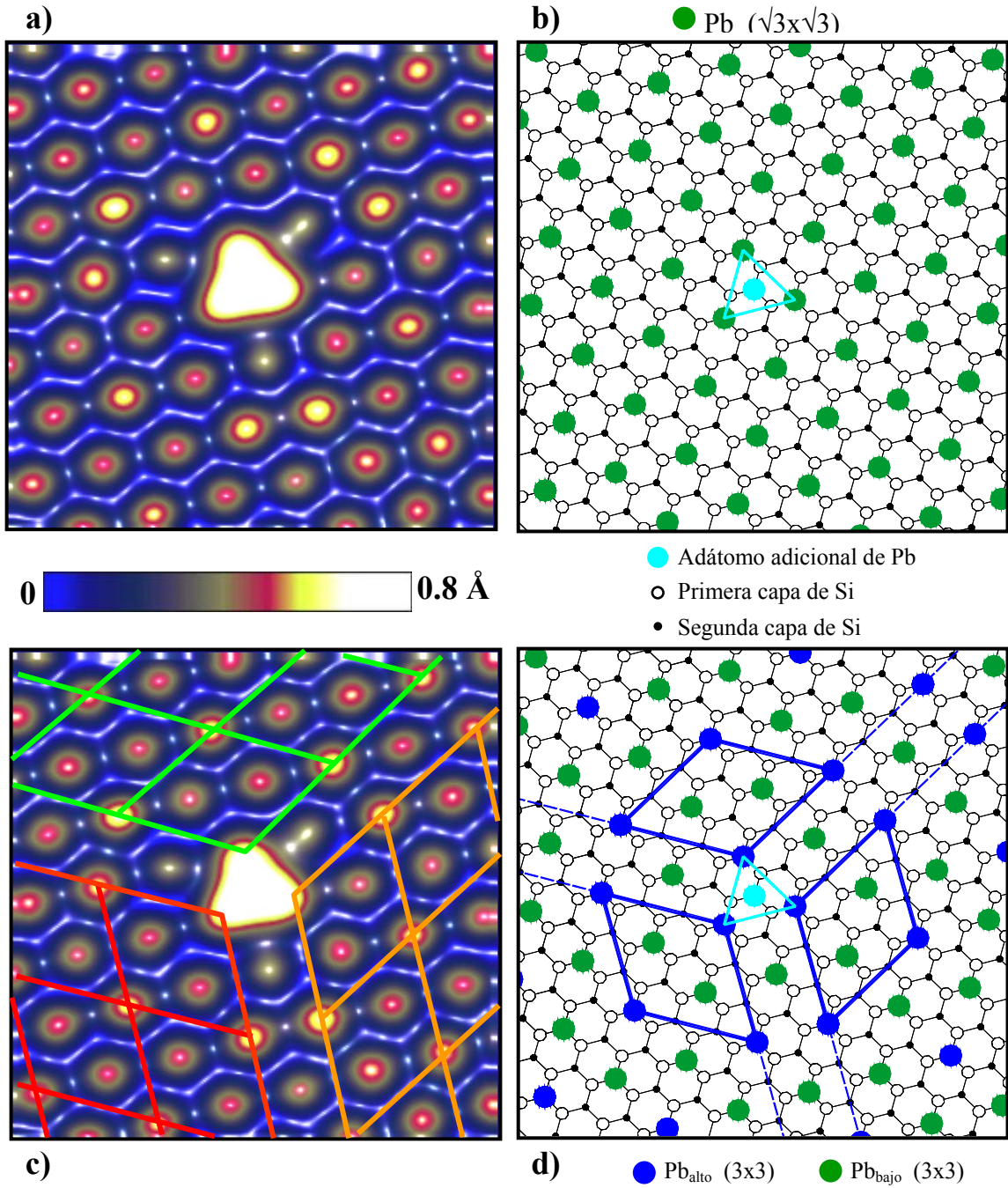


Figura 4.23. (a) Imagen de STM, medida a 150 K, en la que se puede apreciar un adátomo de Pb adsorbido sobre la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. (b) Vista superior del modelo atómico de la superficie $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sin modificar con un átomo de Pb adsorbido. (c) Misma imagen de STM que (a) pero con tres dominios de (3×3) , originados por los tres primeros vecinos del adátomo extra de Pb, superpuestos. (d) Vista superior que ilustra la modificación creada por el adátomo de Pb. Se han marcado los tres dominios traslacionales (3×3) y se han representado los átomos altos de Pb mediante los círculos grandes azules. Tamaño de las imágenes $4.5 \times 4.5 \text{ nm}_2$, corriente de túnel 0.1 nA, voltaje de muestra -0.5 V.

desplazamientos verticales $u_{\text{s-ph}}^0$ observados a $T > T_c$, debidos a la presencia del adátomo adicional de Pb pueden ser descritos como:

$$u_{\text{s-ph}}^0 \propto -\frac{f^2}{D} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 K_0(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i| / \xi) \cos[\mathbf{k}_j \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)], \quad (4.2)$$

donde D es una constante, K_0 es la función de McDonald (o función de Bessel modificada de orden 0), ξ es la longitud de correlación, el vector $\mathbf{r}_i$ indica la posición de los tres primeros vecinos y $\mathbf{k}_j$ corresponden a los vectores de onda asociados con el fonón blando, esto es, los límites (en la dirección $\overline{\Gamma\text{K}}$) de la primera zona de Brillouin de la fase de alta simetría $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ (que coinciden con los vectores de la celda unidad en el espacio recíproco de la fase de baja simetría (3×3)) (ver figura 4.24)

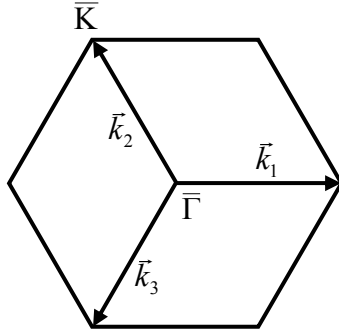


Figura 4.24. Primera zona de Brillouin de la fase de alta simetría $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

Para comparar esta expresión con los datos experimentales hay que ajustar el valor de la longitud de correlación y una constante multiplicativa. En la figura 4.25 se muestra la comparación entre una imagen experimental medida a 150 K y una imagen simulada a partir de la ecuación (4.2). La determinación del valor de la longitud de correlación que mejor se ajusta a los datos de STM se ha realizado comparando perfiles experimentales y teóricos como los mostrados en la figura 4.25. Para una temperatura de muestra de 150 K la longitud de correlación obtenida es de ~ 5 Å. Del excelente acuerdo entre los datos experimentales y los obtenidos a partir de la ecuación (4.2), podemos concluir que la principal contribución al patrón de los desplazamientos verticales inducidos por el adátomo adsorbido proviene del fonón blando existente en la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$.

4.3.2 Interacción adátomo-adátomo mediada por el sustrato

Como se ha mostrado en el apartado anterior, la presencia de un adátomo extra de Pb modifica de forma local la superficie Pb/Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. Si en la región de la superficie modificada por este adátomo de Pb se sitúa otro adátomo adicional de Pb (ver figura 4.26), es natural esperar que exista algún tipo de interacción entre estos dos adátomos adicionales. En este apartado mostraré que efectivamente existe una interacción entre los adátomos adicionales de Pb. Esta interacción va a ser anisótropa y oscilatoria y estará mediada por el sustrato. Además, se verá que, al menos en parte, la

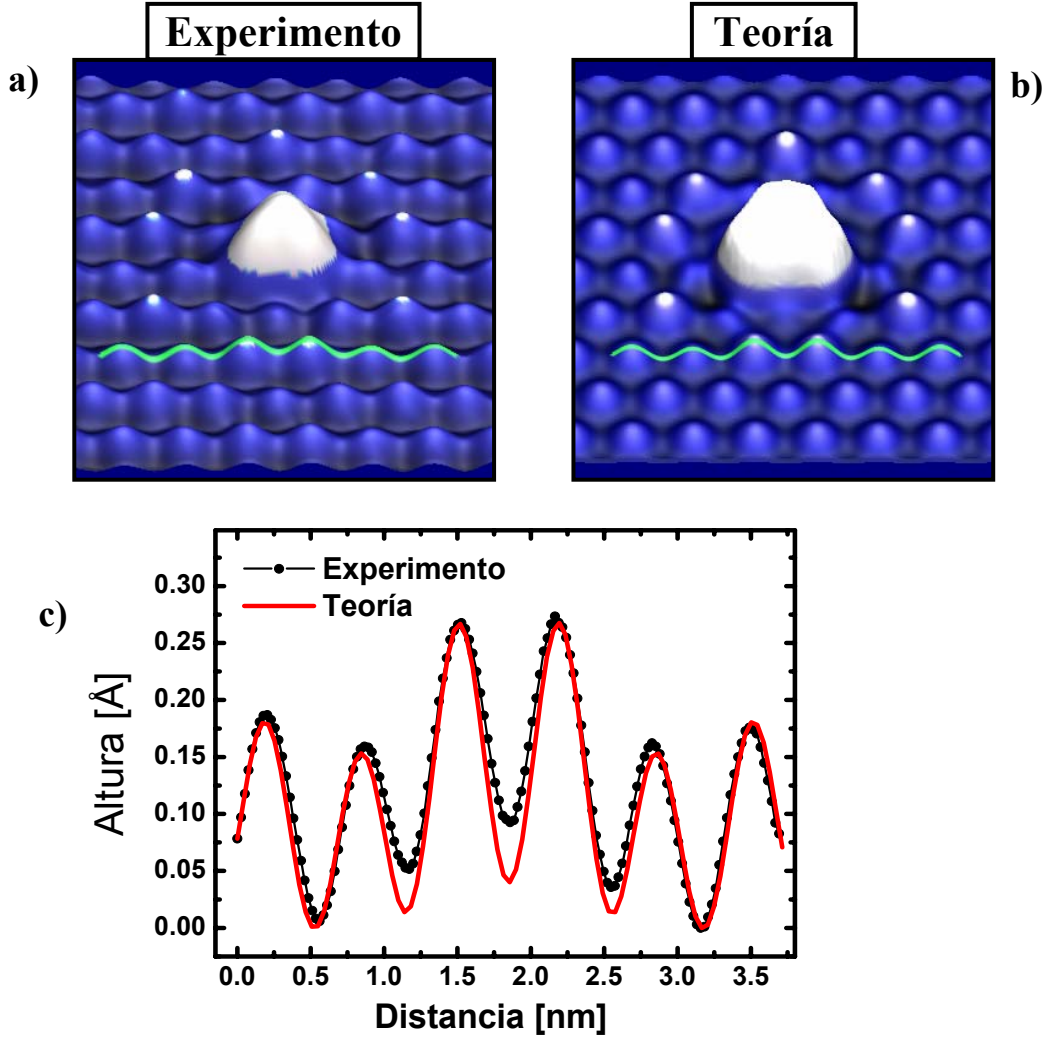


Figura 4.25. (a) Imagen experimental de STM que muestra la modificación producida por un adátomo extra de Pb adsorbido en la superficie Pb/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) a 150 K. (b) Simulación de la imagen (a) empleando la expresión (4.2) que considera al fonón blando de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ como causante de los desplazamientos verticales u_{s-ph}^0 . Para simular la imagen se han sumado estos desplazamientos u_{s-ph}^0 a una red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ sin modificar. (c) Comparación entre los perfiles experimentales y teórico a lo largo de la línea marcada en (a) y (b) respectivamente. (a) $V_m = -1.5$ V, $I_t = 0.2$ nA. (b) Longitud de correlación 5 Å. Tamaño de las imágenes 4.8 x 4.8 nm².

interacción se debe a la existencia de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, y se predecirá cómo la importancia de esta contribución debería aumentar en las proximidades de la temperatura crítica de la transición.

La interacción entre adátomos adsorbidos en una superficie ha atraído un considerable interés dentro de la física de superficies. Esto es debido a que la interacción adátomo-adátomo rige algunos de los procesos más importantes que tienen lugar en las superficies, entre otros, la formación de agregados y capas ordenadas o las reacciones químicas entre adsorbatos.

En función del papel jugado por el sustrato, las interacciones pueden dividirse en dos tipos: directas o indirectas. Dentro de las interacciones directas se encuentran la

atracción de van der Waals [Zangwill 1988], las fuerzas entre dipolos [Kohn 1976] o el solape orbital. Las interacciones indirectas están mediadas por el sustrato y pueden tener un origen electrónico [Grimley 1967, Einstein 1973, Lau 1978] o elástico [Lau 1977, Peyla 1999]. Estas interacciones adátomo-adátomo mediadas por el sustrato han sido medidas experimentalmente de forma exhaustiva, primero por FIM [Tsong 1973, Graham 1974, Casanova 1980, Fink 1980, Tsong 1981, Watanabe 1989] y más recientemente mediante STM [Trost 1996, Briner 1997, Renisch 1999, Repp 2000, Knorr 2002, Silly 2004].

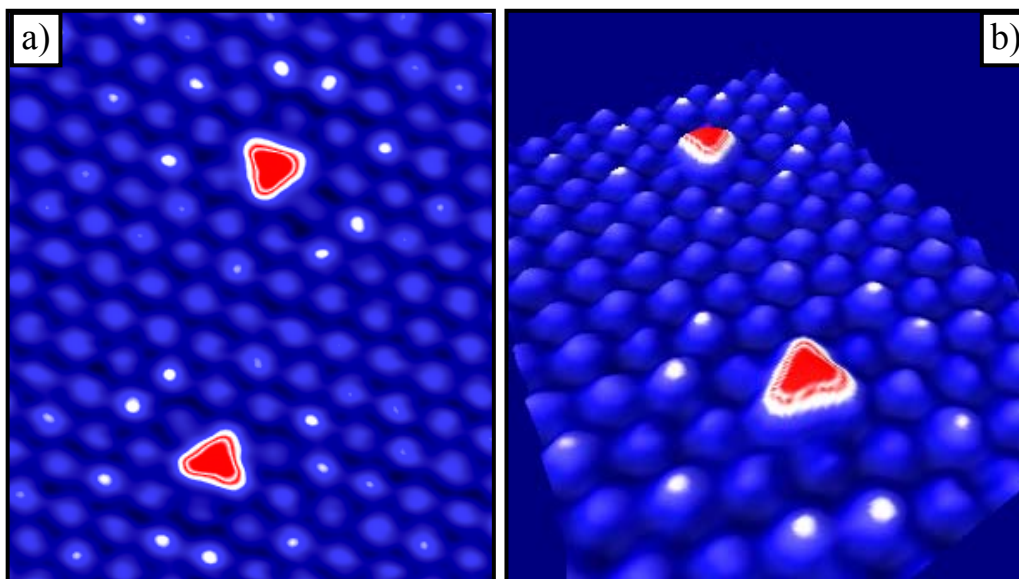


Figura 4.26. (a) Imagen de STM que ilustra la posible existencia de una interacción adátomo-adátomo mediada por el sustrato. (b) Representación tridimensional de la imagen (a). Temperatura de la muestra 150 K, tamaño de las imágenes $6 \times 8 \text{ nm}^2$.

Como se ha mostrado en el apartado anterior, debido a la existencia de una transición de fase mediada por la temperatura en el sistema Pb/Si(111), un adátomo adsorbido en esta superficie produce una distorsión local de la misma. Es esperable que la energética de adsorción de un nuevo adátomo adicional, situado en la región perturbada por el primer adátomo, sea distinta a la energética del mismo adátomo en la superficie limpia. Por tanto, podría existir una interacción adátomo-adátomo que vendría mediada por el sustrato. Esta interacción puede ser considerada como un ejemplo de la interacción entre defectos en las cercanías de una transición de fase estructural discutida hace tiempo para sistemas tridimensionales [Halperin 1976, Levanyuk 1979, Levanyuk 1987, Vugmeister 1990]. Es importante resaltar que, dado que la interacción está inducida por la existencia de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, la intensidad de esta interacción va a variar en función de la cercanía a la temperatura crítica de la transición, siendo mayor su importancia cuanto más cerca de T_c ya que la longitud de

correlación diverge a esa temperatura. En el presente caso, para temperaturas cercanas a T_c los adátomos de Pb se encuentran “congelados” para la escala de tiempos accesible experimentalmente y, por tanto, se estudiará la interacción entre adátomos a $T > T_c$, más concretamente a $T = 150$ K ($T_c = 86$ K). Aún así, se mostrará que es posible detectar experimentalmente la interacción adátomo-adátomo originada por la presencia de la fase de baja temperatura subyacente.

Con el fin de cuantificar la interacción adátomo-adátomo se ha analizado un elevado número de películas de STM, medidas todas ellas a 150 K. La manera de proceder fue la siguiente: primero se crecían grandes regiones de ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) libres de defectos, posteriormente se depositaba ~ 0.005 ML de Pb a $T < 140$ K y, finalmente, se adquirían largas películas de STM en regiones donde se pudiese observar el movimiento de los adátomos de Pb. El análisis de estas películas de STM se realizó eligiendo pares de adátomos suficientemente aislados y registrando las posiciones relativas entre los mismos a lo largo de la película así como los tiempos de residencia en cada una de ellas (sólo se registraron interacciones a dos cuerpos, de modo que sólo se contabilizaron aquellas posiciones para las cuales la distancia entre los dos adátomos en cuestión fuese menor que la distancia a un tercer adátomo o impureza). En el análisis del movimiento relativo entre los dos adátomos, se escogió uno ellos como origen y se midió el tiempo transcurrido en cada una de las posiciones relativas. Como se mostró en la sección anterior, los adátomos de Pb se mueven en la red de panal de abeja formada por las posiciones de tipo T_4 . Por tanto, el mapa de las distintas posiciones relativas posibles entre dos adátomos adicionales de Pb también consistirá en una red de panal de abeja. En la figura 4.27 muestro una serie de imágenes extraídas de una película de STM en la que se puede ver el movimiento de dos adátomos de Pb interactuando mutuamente. Gracias a la resolución atómica que existe en ésta y todas las películas de STM adquiridas, es posible determinar las posiciones relativas con exactitud. En particular, las imágenes mostradas corresponden a las 14 posiciones relativas más cercanas (en realidad se muestra de la posición 4 a la 14, ya que nunca se ha observado a los adátomos en las posiciones 1 a 3).

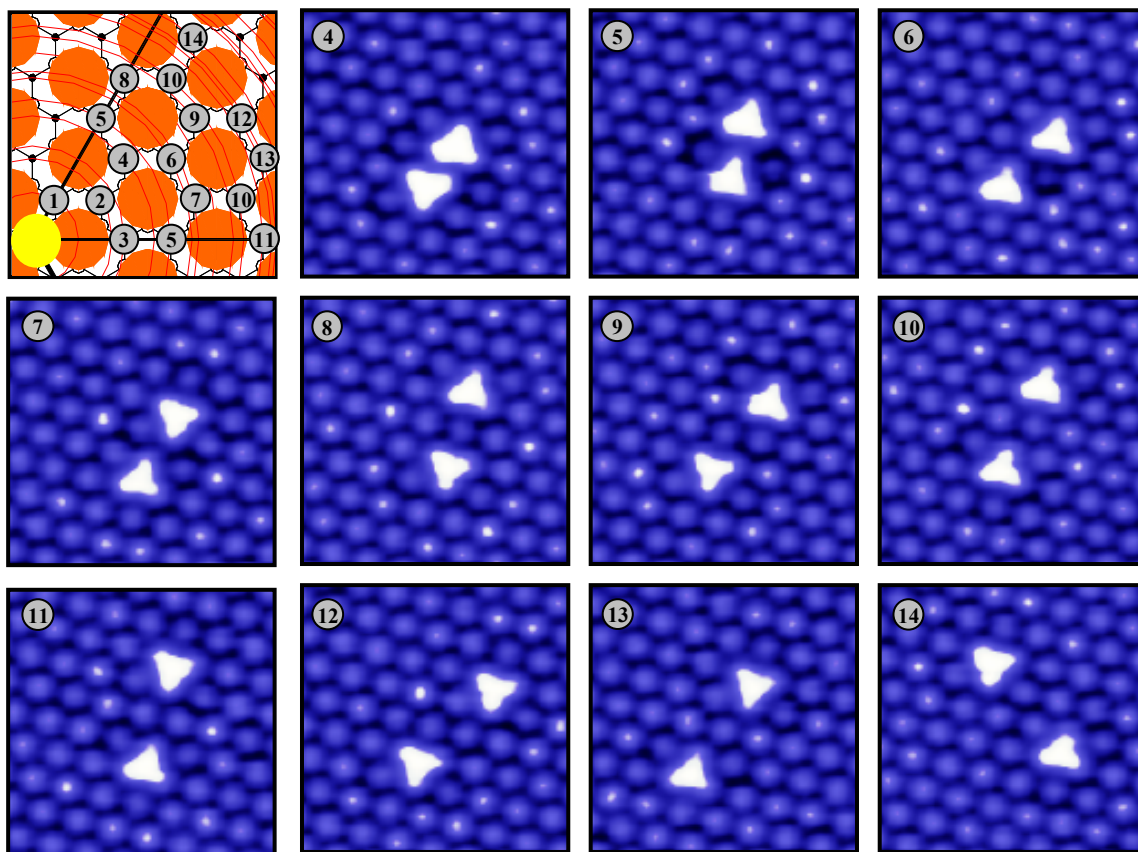


Figura 4.27. En la parte superior izquierda se muestra un esquema del modelo atómico del mapa de las 14 posiciones relativas más cercanas. El resto de la figura muestra imágenes extraídas de una película de STM, medida a 150 K, en las que se pueden ver las posiciones relativas 4-14 (las posiciones relativas 1-3 no se han observado en ninguno de los experimentos). Duración total de la película 6687 s, número de imágenes 517. Condiciones de túnel -0.5 V, 0.1 nA.

Mediante la adquisición de un elevado número de películas de STM (medidas todas ellas a -0.5 V y 0.1 nA, condiciones para las cuales, como se ha visto en la sección anterior, la punta no afecta a la dinámica de la difusión), se ha realizado un análisis estadístico con el fin de obtener un mapa bidimensional del tiempo de residencia total para cada una de las posibles posiciones relativas entre dos adátomos. En el presente estudio se ha obtenido este mapa considerando las 27 posiciones relativas más cercanas, o lo que es lo mismo, para distancias entre adátomos menores que 33 Å. En la Figura 4.28 muestro un esquema que indica precisamente las 27 posiciones relativas más cercanas entre dos adátomos adsorbidos en una superficie $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$.

En la figura 4.28 se puede apreciar la gran cantidad de posiciones relativas existentes. Esto hace necesario la adquisición de un elevado número de películas de STM para poder tener una estadística razonable. En la figura 4.29 muestro el histograma que representa el tiempo de residencia total obtenido experimentalmente para las 27 primeras posiciones relativas.

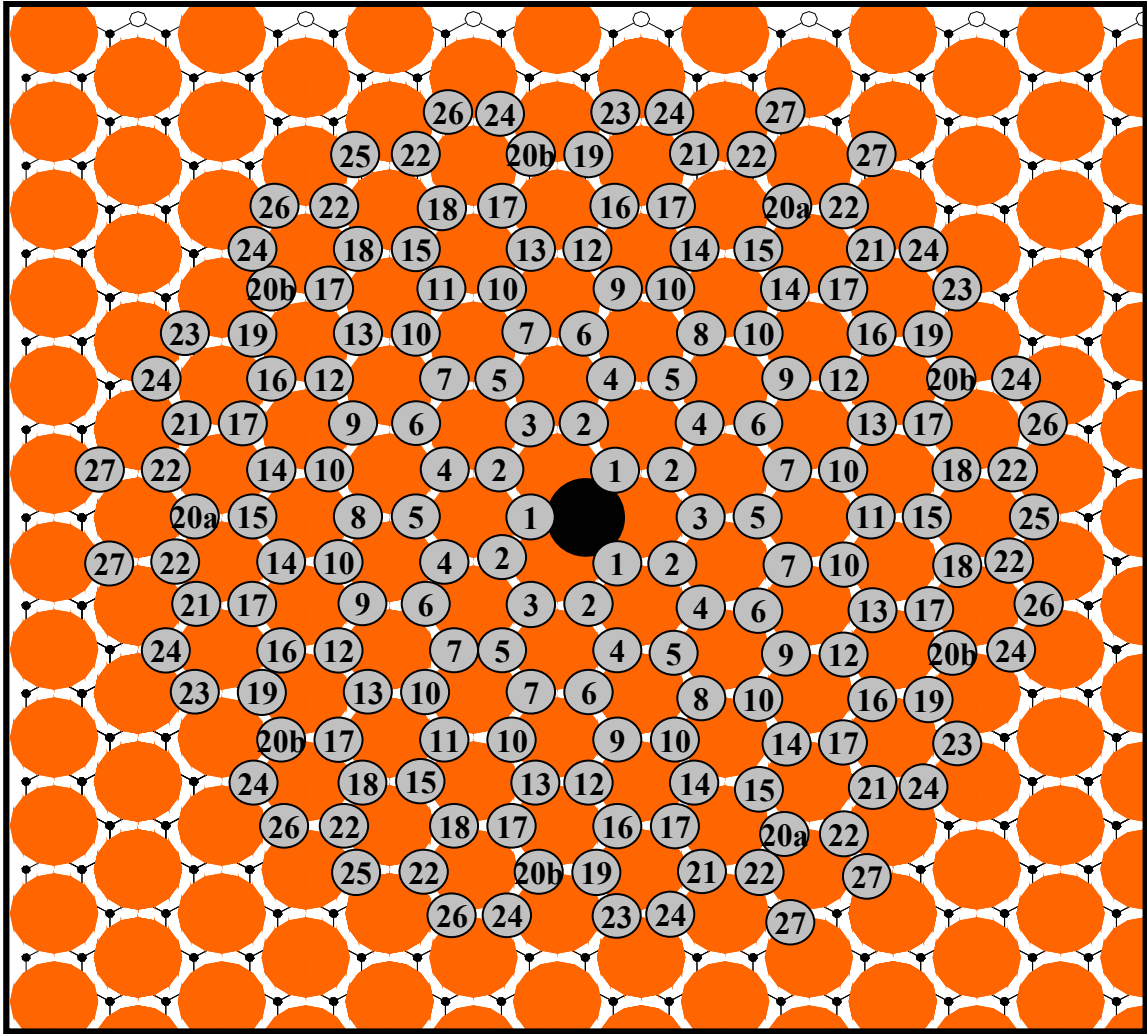


Figura 4.28. (a) Vista superior esquemática de una superficie ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$). El círculo negro representa un adátomo de Pb adicional. Los números indican las 27 posiciones relativas más cercanas donde puede situarse otro adátomo de Pb. Como puede apreciarse, el mapa de estas posiciones relativas forma una red de panal de abeja.

Dividiendo el tiempo de residencia en cada una de las posiciones del histograma experimental por el tiempo total transcurrido, se obtiene la probabilidad de ocupación $p(i)$, para cada una de las distancias relativas (i). Entonces, para obtener el mapa de energías de interacción adátomo-adátomo $E(i)$, a partir de esta probabilidad de ocupación $p(i)$, se emplea la estadística de Boltzmann: $E(i) = -k_B T \cdot \ln[p(i)/p_{ran}(i)]$, donde $p_{ran}(i)$ es la probabilidad de ocupación de cada posición i cuando no existe interacción de ningún tipo. Para determinar esta probabilidad de distribución aleatoria ($p_{ran}(i)$), se ha llevado a cabo una simulación de Monte Carlo en la que se reproducen, aproximadamente, las condiciones experimentales. Primero se sitúan, de forma aleatoria, dos adátomos de Pb dentro de una región de ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) de $10 \times 10 \text{ nm}^2$. Entonces, se deja mover libremente a los adátomos (aunque siempre entre posiciones T_4) hasta que uno de ellos sale de esta región de $10 \times 10 \text{ nm}^2$ y se guarda el tiempo total transcurrido en cada

una de las posiciones relativas ocupadas. Este proceso se repite un elevado número de veces para garantizarnos una buena estadística. En la simulación se considera una frecuencia de salto de 0.0085 Hz que es la correspondiente a los adátomos aislados a (ver apartado 4.2.3) 150 K. Finalmente se divide el tiempo de residencia en cada una de las posiciones relativas por el tiempo total de la simulación, obteniéndose así $p_{ran}(i)$. En la figura 4.29b se muestra el histograma de posiciones relativas aleatorio obtenido mediante la simulación de Monte Carlo (se ha normalizado igualando el tiempo total al de los experimentos).

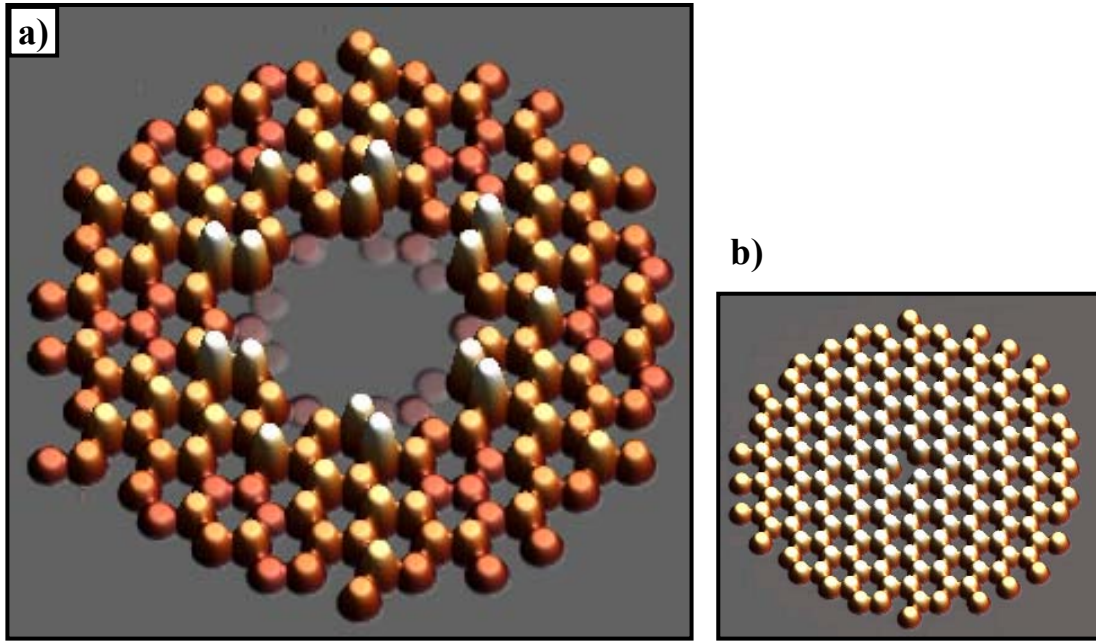


Figura 4.29. (a), (b) Histogramas del tiempo de residencia total en cada una de las posiciones relativas. (a) Histograma obtenido experimentalmente a partir del análisis estadístico de un gran número de películas de STM medidas a 150K. (b) Histograma obtenido a partir de una simulación de Monte Carlo para dos adátomos independientes.

Mientras que el histograma de posiciones relativas obtenido de la simulación de Monte Carlo para adátomos independientes es monótono, en el histograma experimental se puede apreciar que existen posiciones relativas que están ocupadas largos períodos de tiempo y otras cuyo tiempo de residencia total es mucho menor. En particular, en el histograma experimental es posible encontrar posiciones relativas vecinas cuyo tiempo de residencia total difiere en más de un orden de magnitud.

La figura 4.30b muestra el mapa de energías de interacción adátomo-adátomo obtenido experimentalmente a partir de la estadística de Boltzmann. Este mapa presenta una clara anisotropía así como un carácter oscilatorio. Las energías involucradas son del orden de la decena de meV, siendo la energía de la posición relativa de máxima repulsión $\sim +33$ meV y la de máxima atracción ~ -12 meV. En el mapa no se han

representado las energías correspondientes a las tres posiciones relativas más cercanas, ya que nunca se ha observado a los adátomos de Pb en estas posiciones.

Realizando un desarrollo teórico similar al caso de los desplazamientos verticales u_{s-ph}^0 , se puede obtener el mapa de interacción adátomo-adátomo teórico mediado por el fonón blando de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. Entonces, la energía de interacción resultante puede escribirse:

$$\Phi_{s-ph}^0 \propto -\frac{f^2}{D} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{\alpha=1}^3 K_0(R_{ij}/\xi) \cos(\mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{R}_{ij}), \quad (4.3)$$

con $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{r} \pm (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, donde el signo $+$ se refiere a adátomos situados en la misma subred hexagonal y el signo $-$ a adátomos situados en subredes distintas de las dos posibles en la red de panal de abeja por la que se desplazan, $\mathbf{r}$ es el vector que conecta los dos adátomos y $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ los vectores que indican la posición de los tres primeros vecinos de cada adátomo, f es la fuerza que actúa sobre estos vecinos (igual para todos), D es una constante, K_0 es la función de McDonald, ξ es la longitud de correlación, y $\mathbf{k}_\alpha$ son los vectores de onda asociados con el fonón blando (como en la expresión (4.2)).

En la figura 4.30b se muestra el mapa teórico obtenido a partir de la ecuación (4.3). Como puede apreciarse, a distancias cortas (dentro del círculo marcado en la imagen), los mapas teórico y experimental se comparan razonablemente bien, mientras que a largas distancias existe una mayor discrepancia. Esto no resulta sorprendente si se tiene en cuenta el bajo valor de la longitud de correlación asociada a los desplazamientos verticales u_{s-ph}^0 causados por un adátomo de Pb a esta temperatura (~ 5 Å). En la figura 4.30a, que muestra el valor de estos desplazamientos u_{s-ph}^0 en las posiciones de los átomos de la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, se ha marcado un círculo del mismo radio que para el caso de los mapas de energías de interacción. Como se puede observar, fuera de este círculo los desplazamientos verticales u_{s-ph}^0 debidos al fonón blando son despreciables, lo que explica que para distancias mayores a este círculo la contribución del fonón blando de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ a la interacción adátomo-adátomo no sea muy importante.

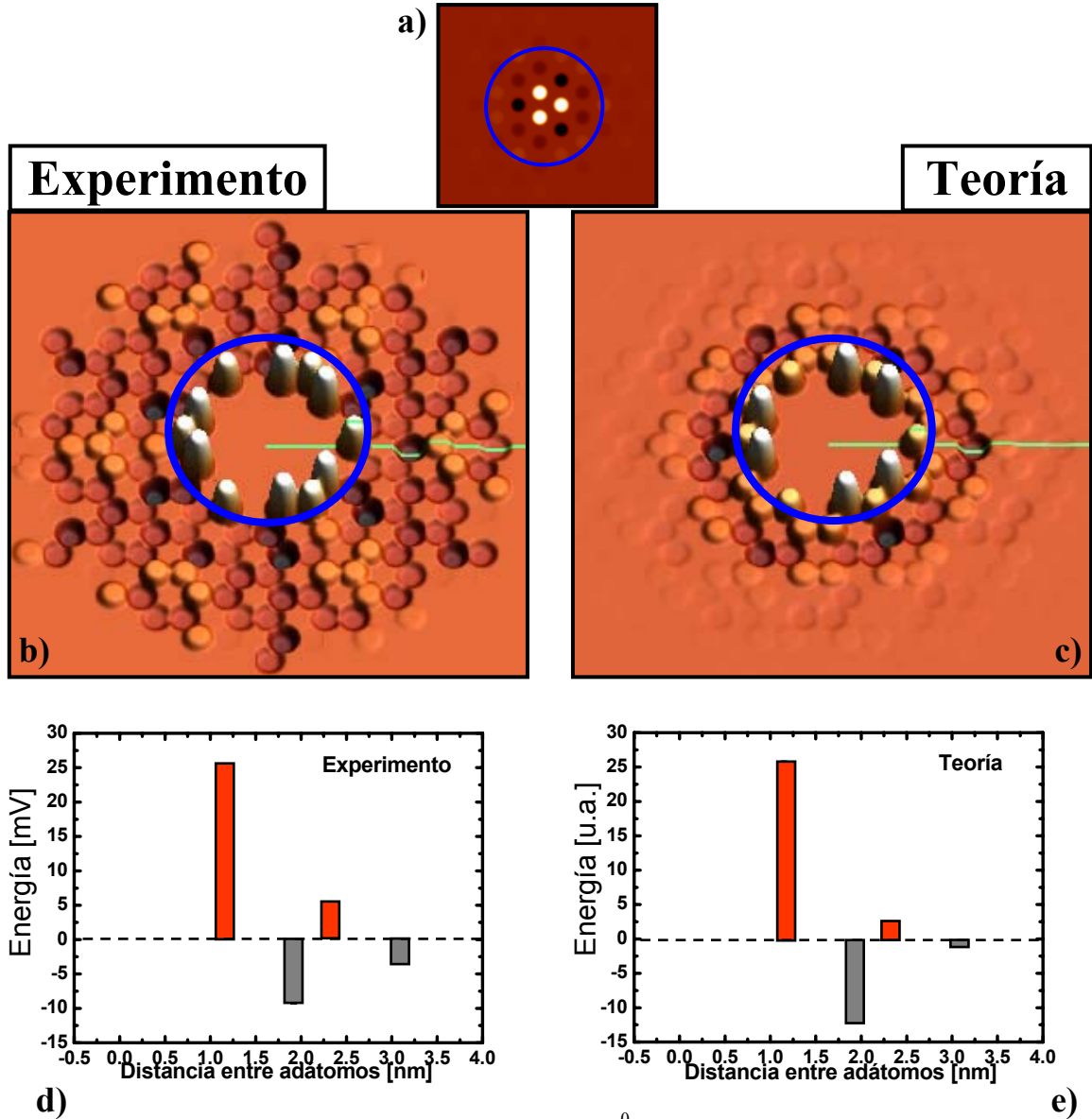


Figura 4.30. (a) Patrón de los desplazamientos teóricos u_{s-ph}^0 debidos al fonón blando de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ a 150 K (longitud de correlación $\sim 5 \text{ \AA}$). El círculo marca la distancia a partir de la cual estos desplazamientos se pueden considerar despreciables ($\sim 14 \text{ \AA}$). (b), (c) Mapas de energías de interacción adátomo-adátomo obtenidos experimentalmente a partir de la estadística de Boltzmann (b) y de forma teórica a partir de la expresión (4.3) (c). Los círculos, del mismo radio que en (a), delimitan la distancia para la cual, a esta temperatura, la contribución a la interacción debida al fonón blando de la transición de fase es dominante. (d), (e) Gráficas de la energía de interacción en función de la distancia entre adátomos a lo largo de los perfiles marcados en (b) y (c) respectivamente que recorren una dirección (3×3) de la red.

El modelo teórico muestra una naturaleza oscilatoria para el mapa de interacción similar a la obtenida experimentalmente. En las figuras 4.30c y 4.30d se ilustra este hecho mostrando la energía de interacción adátomo-adátomo en función de la distancia, a lo largo de la línea que recorre una dirección (3×3) marcada en los mapas experimental y teórico, respectivamente. Como puede apreciarse, la energía de interacción oscila entre atractiva y repulsiva en función de la distancia entre los

adátomos. Esta naturaleza oscilatoria de la interacción proviene de la ruptura de simetría traslacional que conlleva la transición de fase.

De la comparación entre los mapas de energías de interacción experimental y teórico, parece deducirse que a largas distancias la interacción adátomo-adátomo no puede describirse sólo en términos del fonón blando de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, sino que deben existir otras contribuciones de similar magnitud (por ejemplo elástica ó electrónica). En nuestro caso, la importancia de la contribución debida al fonón blando de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ debería incrementarse a temperaturas más cercanas a la temperatura crítica de la transición (ya que cuando $T = T_c$ la longitud de correlación diverge) y, por tanto, cabría esperar que a temperaturas cercanas a T_c esta interacción fuese la interacción dominante incluso a grandes distancias.

En resumen, se ha observado que la adsorción de un adátomo adicional de Pb sobre la superficie Pb/Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, produce una modificación local del sustrato que se puede describir como la estabilización de tres dominios de la fase (3×3) de baja temperatura subyacente. El patrón de estos desplazamientos verticales ha podido ser reproducido teóricamente en términos del fonón blando existente en la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. Además, se ha detectado la existencia de una interacción adátomo-adátomo anisótropa y oscilatoria. A cortas distancias, la principal contribución a esta interacción también proviene del fonón blando de la transición. Cuando la distancia es mayor, esta contribución parece mezclarse con otras de distinta naturaleza y similar magnitud. Sin embargo, la teoría predice que a temperaturas cercanas a la temperatura crítica de la transición, la interacción debida al fonón blando podría convertirse en la contribución dominante incluso a grandes distancias.

Conclusiones

En este capítulo se han estudiado diversos procesos de difusión a escala atómica en la superficie de varios sustratos semiconductores por medio de microscopía de efecto túnel de temperatura variable.

El primer proceso de difusión estudiado ha sido la migración de vacantes individuales, creadas de forma selectiva con la punta del STM, en la superficie Ge(111)-c(2x8).

- Analizando la difusión de las vacantes en el intervalo de temperaturas entre 280 y 325 K, se ha demostrado que se trata de un proceso aleatorio térmicamente activado.
- Se ha detectado un comportamiento ligeramente anisótropo: las vacantes tienen mayor movilidad (y por tanto menor energía de activación, $E_{dy} = 0.83$ eV) a lo largo de la dirección paralela a las filas de adátomos que en la dirección perpendicular a las mismas ($E_{dx} = 0.95$ eV).
- Finalmente se ha demostrado que las vacantes individuales pueden ser creadas a temperaturas tan bajas como 40 K a las cuales permanecen inmóviles. Esto abre la posibilidad de realizar patrones nanométricos sobre esta superficie a la escala atómica.

El segundo proceso investigado ha sido la difusión de adátomos individuales de Pb adsorbidos sobre el sistema Pb/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$).

- Los datos de STM sugieren que estos adátomos adicionales de Pb se adsorben en sitios de tipo T_4 .
- Mediante la adquisición de películas de STM en tiempo real, se ha analizado la difusión de estos adátomos adicionales, observando que ésta se realiza a lo largo de la red de panal de abeja formada por posiciones de tipo T_4 .
- La medida de la frecuencia de salto en el intervalo de temperaturas de muestra entre 140 y 165 K ha permitido la obtención de la energía de la barrera de difusión, $E_d = 0.45$ eV, y del factor preexponencial ($\nu_0 = 10^{13}$). El relativamente bajo valor de la energía de la barrera indica que estos adátomos de Pb deberían ser muy móviles a RT. Además, para este intervalo de temperaturas no se ha observado ninguna anomalía en el valor de la frecuencia de salto.

Por último, se ha analizado la posible influencia de la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ en el sistema adátomos extra de Pb adsorbidos sobre $1/3$ ML Pb/Si(111).

- Se ha observado que a temperaturas menores que RT , pero mayores que T_c (es decir, a temperaturas para las cuales la superficie limpia presenta una simetría $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$), la presencia del adátomo adicional produce la estabilización local de tres dominios de la fase de baja temperatura (3×3) .
- Mediante un análisis estadístico de la difusión de pares de adátomos adicionales de Pb a $T > T_c$, se ha detectado la existencia de una interacción no monótona adátomo-adátomo mediada por el sustrato y relacionada con la fase (3×3) de baja temperatura.
- Partiendo de la teoría de Landau y su extensión a la teoría del medio continuo para defectos y transiciones de fase estructurales, se ha explicado el patrón de los desplazamientos verticales como consecuencia del fonón blando existente en la transición de fase $(3 \times 3) \Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Mientras que a cortas distancias el mapa de interacción también se explica a partir del fonón blando de la transición, a distancias mayores parecen mezclarse otras contribuciones de distinta naturaleza.

Bibliografía

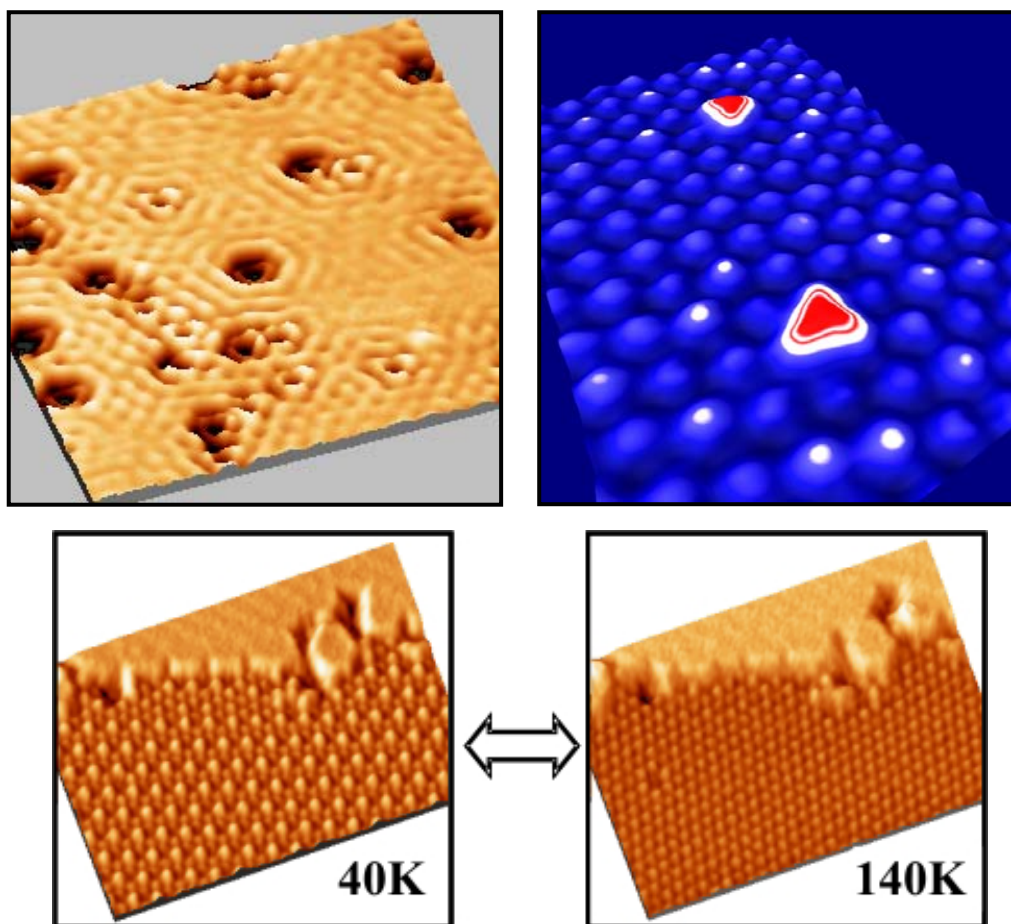
- [Ala-Nissila 1992] T. Ala-Nissila, W. K. Han and S. C. Ying, Physical Review Letters **68**, 1866 (1992).
- [Baldan 2000] M. R. Baldan, E. Granato and S. C. Ying, Physical Review B **62**, 2146 (2000).
- [Bartels 1997] L. Bartels, G. Meyer and K. H. Rieder, Physical Review Letters **79**, 697 (1997).
- [Barth 2000] J. V. Barth, Surface Science Reports **40**, 75 (2000).
- [Becker 1985] R. S. Becker, J. A. Golovchenko and B. S. Swartzentruber, Physical Review Letters **54**, 2678 (1985).
- [Becker 1989] R. S. Becker, B. S. Swartzentruber, J. S. Vickers and T. Klitsner, Physical Review B **39**, 1633 (1989).
- [Brihuega 2004] I. Brihuega, O. Custance and J. M. Gómez-Rodríguez, Physical Review B **70**, 165410 (2004).
- [Briner 1997] B. G. Briner, M. Doering, H. P. Rust and A. M. Bradshaw, Science **278**, 257 (1997).
- [Brochard 2002] S. Brochard, E. Artacho, O. Custance, I. Brihuega, A. M. Baró, J. M. Soler and J. M. Gómez-Rodríguez, Physical Review B **66**, 205403 (2002).
- [Brune 1998] H. Brune, Surface Science Reports **31**, 121 (1998).
- [Cai 2002] L. Cai, M. S. Altman, E. Granato, T. Ala-Nissila, S. C. Ying and X. D. Xiao, Physical Review Letters **88**, 226105 (2002).
- [Cai 2003] L. Cai, C. Z. Zheng, K. L. Man, M. S. Altman, E. Granato, T. Ala-Nissila, S. C. Ying and X. D. Xiao, Physical Review B **68**, 075422 (2003).
- [Cano 2005] *En la referencia* [A. Cano, A. P. Levanyuk and E. G. Michel, Nanotechnology 16, 325 (2005)] *se muestra el desarrollo completo para el caso de un defecto sustitucional en el sistema 1/3 ML Sn/Ge(111)*, 2005).
- [Casanova 1980] R. Casanova and T. T. Tsong, Physical Review B **22**, 5590 (1980).
- [Chen 1994] X. Chen, F. Wu, Z. Y. Zhang and M. G. Lagally, Physical Review Letters **73**, 850 (1994).
- [Cherepanov 2002] V. Cherepanov and B. Voigtländer, Applied Physics Letters **81**, 4745 (2002).
- [Custance 2001a] O. Custance, I. Brihuega, J. M. Gómez-Rodríguez and A. M. Baró, Surface Science **482**, 1406 (2001a).
- [Custance 2001b] O. Custance, I. Brihuega, J. Y. Veuillen, J. M. Gómez-Rodríguez and A. M. Baró, Surface Science **482**, 878 (2001b).
- [Custance 2002] O. Custance, *Estudio de procesos dinámicos a nivel atómico en los sistemas Pb/Si(111) y Sn/Si(111) mediante microscopía de efecto túnel de temperatura variable*, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2002.
- [Custance 2003] O. Custance, S. Brochard, I. Brihuega, E. Artacho, J. M. Soler, A. M. Baró and J. M. Gómez-Rodríguez, Physical Review B **67**, 235410 (2003).
- [Dujardin 1998] G. Dujardin, A. Mayne, O. Robert, F. Rose, C. Joachim and H. Tang, Physical Review Letters **80**, 3085 (1998).
- [Dujardin 1999] G. Dujardin, A. J. Mayne and F. Rose, Physical Review Letters **82**, 3448 (1999).
- [Dujardin 2001a] G. Dujardin, F. Rose and A. J. Mayne, Physical Review B **63**, 081305 (2001a).
- [Dujardin 2001b] G. Dujardin, F. Rose, J. Tribollet and A. J. Mayne, Physical Review B **63**, 081305 (2001b).
- [Ebert 1993] P. Ebert, M. G. Lagally and K. Urban, Physical Review Letters **70**, 1437 (1993).
- [Ebert 1996] P. Ebert, X. Chen, M. Heinrich, M. Simon, K. Urban and M. G. Lagally, Physical Review Letters **76**, 2089 (1996).
- [Ehrlich 1966] G. Ehrlich and F. G. Hudda, Journal of Chemical Physics **44**, 1039 (1966).
- [Eigler 1990] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, Nature **344**, 524 (1990).
- [Einstein 1973] T. L. Einstein and Schrieffer, Jr, Physical Review B **7**, 3629 (1973).
- [Feenstra 1991] R. M. Feenstra, A. J. Slavin, G. A. Held and M. A. Lutz, Physical Review Letters **66**, 3257 (1991).
- [Feenstra 1992] R. M. Feenstra, A. J. Slavin, G. A. Held and M. A. Lutz, Ultramicroscopy **42**, 33 (1992).

4. Difusión superficial

- [Feidenhans'l 1988] R. Feidenhans'l, J. S. Pedersen, J. Bohr, M. Nielsen, F. Grey and R. L. Johnson, *Physical Review B* **38**, 9715 (1988).
- [Fink 1980] H. W. Fink, K. Faulian and E. Bauer, *Physical Review Letters* **44**, 1008 (1980).
- [Gai 1996] Z. Gai, H. B. Yu and W. S. Yang, *Physical Review B* **53**, 13547 (1996).
- [Ganz 1992] E. Ganz, S. K. Theiss, I. S. Hwang and J. Golovchenko, *Physical Review Letters* **68**, 1567 (1992).
- [Gomer 1990] R. Gomer, *Reports on Progress in Physics* **53**, 917 (1990).
- [Gómez Rodríguez 1996] J. M. Gómez Rodríguez, J. J. Sáenz, A. M. Baró, J. Y. Veuillen and R. C. Cinti, *Physical Review Letters* **76**, 799 (1996).
- [Graham 1974] W. R. Graham and G. Ehrlich, *Physical Review Letters* **32**, 1309 (1974).
- [Grimley 1967] T. B. Grimley, *Proceedings of the Physical Society of London* **92**, 776 (1967).
- [Halperin 1976] B. Halperin and C. Varma, *Physical Review B* **14**, 4030 (1976).
- [Hitosugi 1999] T. Hitosugi, Y. Suwa, S. Matsuura, S. Heike, T. Onogi, S. Watanabe, T. Hasegawa, K. Kitazawa and T. Hashizume, *Physical Review Letters* **83**, 4116 (1999).
- [Hwang 1994] I. S. Hwang, S. K. Theiss and J. A. Golovchenko, *Science* **265**, 490 (1994).
- [Kellog 1994] G. L. Kellog, *Surface Science Reports* **21**, 88 (1994).
- [Kitamura 1993] N. Kitamura, M. G. Lagally and M. B. Webb, *Physical Review Letters* **71**, 2082 (1993).
- [Knorr 2002] N. Knorr, H. Brune, M. Eppe, A. Hirstein, M. A. Schneider and K. Kern, *Physical Review B* **65**, 115420 (2002).
- [Kohn 1976] W. Kohn and K. H. Lau, *Solid State Communications* **18**, 553 (1976).
- [Lau 1977] K. H. Lau and W. Kohn, *Surface Science* **65**, 607 (1977).
- [Lau 1978] K. H. Lau and W. Kohn, *Surface Science* **75**, 69 (1978).
- [Lee 2000] G. Lee, H. Mai, I. Chizhov and R. F. Willis, *Surface Science* **463**, 55 (2000).
- [Lengel 1996] G. Lengel, J. Harper and M. Weimer, *Physical Review Letters* **76**, 4725 (1996).
- [Levanyuk 1979] A. P. Levanyuk, V. V. Osipov, A. S. Sigov and A. A. Sobyenin, *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki* **76**, 345 (1979).
- [Levanyuk 1987] A. P. Levanyuk and A. S. Sigov, *Defects and Structural Phase Transitions* (Gordon and Breach, New York, 1987).
- [Linderroth 1997] T. R. Linderroth, S. Horsch, E. Laegsgaard, I. Stensgaard and F. Besenbacher, *Physical Review Letters* **78**, 4978 (1997).
- [Lo 1998] R. L. Lo, I. S. Hwang, M. S. Ho and T. T. Tsong, *Physical Review Letters* **80**, 5584 (1998).
- [Mayne 2001] A. J. Mayne, F. Rose, C. Bolis and G. Dujardin, *Surface Science* **486**, 226 (2001).
- [Mo 1993] Y. W. Mo, *Physical Review Letters* **71**, 2923 (1993).
- [Molinàs-Mata 1993] P. Molinàs-Mata and J. Zegenhagen, *Physical Review B* **47**, 10319 (1993).
- [Molinàs-Mata 1998] P. Molinàs-Mata, A. J. Mayne and G. Dujardin, *Physical Review Letters* **80**, 3101 (1998).
- [Naumovets 1998] A. G. Naumovets, V. V. Poplavsky and Y. S. Vedula, *Surface Science* **200**, 321 (1998).
- [Oh 2002] S. M. Oh, S. J. Koh, K. Kyuno and G. Ehrlich, *Physical Review Letters* **88** (2002).
- [Pearson 1995] C. Pearson, B. Borovsky, M. Krueger, R. Curtis and E. Ganz, *Physical Review Letters* **74**, 2710 (1995).
- [Peyla 1999] P. Peyla, A. Vallat, C. Misbah and H. Müller-Krumbhaar, *Physical Review Letters* **82**, 787 (1999).
- [Renisch 1999] S. Renisch, R. Schuster, J. Wintterlin and G. Ertl, *Physical Review Letters* **82**, 3839 (1999).
- [Repp 2000] J. Repp, F. Moresco, G. Meyer, K. H. Rieder, P. Hyldgaard and M. Persson, *Physical Review Letters* **85**, 2981 (2000).
- [Sato 2000] T. Sato, S. Kitamura and M. Iwatsuki, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **18**, 960 (2000).
- [Seebauer 1995] E. G. Seebauer and C. E. Allen, *Progress in Surface Science* **49**, 265 (1995).

- [Silly 2004] F. Silly, M. Pivetta, M. Ternes, F. Patthey, J. P. Pelz and W. D. Schneider, *Physical Review Letters* **92**, 016101 (2004).
- [Stipe 1997] B. C. Stipe, M. A. Rezaei and W. Ho, *Physical Review Letters* **79**, 4397 (1997).
- [Sugimoto 2005] Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama, N. Oyabu, O. Custance and S. Morita, *Nature Materials* **4**, 156 (2005).
- [Swartzentruber 1996] B. S. Swartzentruber, *Physical Review Letters* **76**, 459 (1996).
- [Takeuchi 1992] N. Takeuchi, A. Selloni and E. Tosatti, *Physical Review Letters* **69**, 648 (1992).
- [Takeuchi 1994] N. Takeuchi, A. Selloni and E. Tosatti, *Physical Review B* **49**, 10757 (1994).
- [Trost 1996] J. Trost, T. Zambelli, J. Wintterlin and G. Ertl, *Physical Review B* **54**, 17850 (1996).
- [Tsong 1973] T. T. Tsong, *Physical Review Letters* **31**, 1207 (1973).
- [Tsong 1981] T. T. Tsong and R. Casanova, *Physical Review Letters* **47**, 113 (1981).
- [Tsong 2001] T. T. Tsong, *Progress in Surface Science* **67**, 235 (2001).
- [Vattulainen 1997] I. Vattulainen, J. Merikoski, T. Ala-Nissila and S. C. Ying, *Physical Review Letters* **79**, 257 (1997).
- [Vugmeister 1990] B. E. Vugmeister and M. D. Glinchuk, *Reviews of Modern Physics* **62**, 993 (1990).
- [Watanabe 1989] F. Watanabe and G. Ehrlich, *Physical Review Letters* **62**, 1146 (1989).
- [Wirth 1996] K. R. Wirth and J. Zegenhagen, *Surface Science* **351**, 13 (1996).
- [Wirth 1997] K. R. Wirth and J. Zegenhagen, *Physical Review B* **56**, 9864 (1997).
- [Wong 1985] S. C. Wong and R. Gomer, *Journal of Chemical Physics* **83**, 4193 (1985).
- [WSxM] WSxM, *Software de Nanotec Electrónica S.L.* (<http://www.nanotec.es>).
- [Yeung 2003] H. Yeung, K. Chan, K. Dev and E. G. Seebauer, *Physical Review B* **67**, 035311 (2003).
- [Zangwill 1988] A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).

Conclusiones generales



Conclusiones generales

En la presente tesis doctoral se han estudiado varios sistemas metal-semiconductor mediante microscopía de efecto túnel de temperatura variable. Las principales conclusiones obtenidas se pueden resumir en los siguientes puntos:

⇒ Se ha estudiado la estructura electrónica de una monocapa metálica crecida sobre un sustrato semiconductor. Para realizar experimentalmente este sistema, que debería comportarse como un metal 2D ideal, se ha recurrido al siliciuro de erbio bidimensional.

Para recubrimientos entre 0.6 ML y 1.0 ML se forma una monocapa metálica continua de ErSi_2 .

- Se ha detectado un estado de superficie que da lugar a efectos de confinamiento e interferencias cuánticas, de manera similar a los estados de tipo Shockley existentes en las superficies de los metales nobles, pero en una ventana de energías para la cual no existen estados del sustrato.
- Analizando las modulaciones de la LDOS en función de la energía dentro de resonadores lineales, se ha obtenido la relación de dispersión de este estado de superficie del ErSi_2 encontrando un acuerdo excelente tanto con resultados previos de fotoemisión, como con nuestros cálculos de estructura de bandas de primeros principios. Por tanto, se ha demostrado que es posible obtener, mediante STM, la estructura electrónica de un metal 2D crecido sobre un sustrato semiconductor.

Cuando el recubrimiento de Er es menor que ~ 0.5 ML, la monocapa metálica deja de ser continua y el sistema es el formado por nanoislas metálicas 2D crecidas sobre un sustrato semiconductor.

- La estructura electrónica de estas islas 2D presenta rasgos característicos de la capa continua de ErSi_2 , observándose nuevamente interferencias cuánticas y efectos de confinamiento.
- Hemos observado que la posición de estas estructuras espectroscópicas depende de la corriente inyectada con el STM, lo que indica que sólo parte del voltaje aplicado decae entre la punta y la muestra. Nuestro análisis sugiere que el efecto que observamos es debido a una limitación al transporte de cargas en la dirección paralela a la superficie que tiene lugar a baja temperatura.

$\Rightarrow$ Se han estudiado las transiciones de fase mediadas por la temperatura (3×3)
 $\Leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ en los sistemas formados por 1/3 ML de Pb sobre Ge(111) y Si(111).

Los resultados más relevantes obtenidos en el sistema β -Pb/Si(111) son:

- Se han crecido grandes regiones libres de defectos que junto con nuestros cálculos de primeros principios, que confirman que el estado fundamental del sistema es la reconstrucción (3×3), nos han permitido detectar el carácter intrínseco de la transición de fase.
- Ha sido posible medir exactamente la misma región de la muestra con resolución atómica en un intervalo de temperaturas entre 40 y 200 K, gracias a lo cual se ha observado, por primera vez, la transición de fase en tiempo real con resolución atómica determinándose la temperatura crítica de esta transición ($T_c \sim 86$ K).
- Nuestros resultados indican que los defectos puntuales permanecen inmóviles entre RT y 40 K y que deben ser descartados como la fuerza motriz principal para la transición de fase.

En el sistema α -Pb/Ge(111) se ha estudiado la hipotética existencia de una nueva fase desordenada a baja temperatura ($T_c \sim 76$ K), propuesta, muy recientemente, por otros investigadores.

- Nuestros datos de STM a 10 K, la temperatura más baja jamás empleada en este sistema, revelan un escenario desconcertante: mientras que las imágenes de estados ocupados muestran una apariencia desordenada compatible con la existencia de la nueva fase “vítrea”, en las imágenes de estados vacíos se observa una red de panal de abeja con una periodicidad (3×3), lo que significa que desde el “punto de vista” de los estados vacíos la nueva transición de fase no tiene lugar.
- Se ha demostrado que los defectos permanecen inmóviles al variar la temperatura desde RT hasta 40 K, lo que contradice hipótesis previas.
- Variando la corriente de túnel, al medir a estados ocupados, hemos inducido cambios reversibles entre la fase (3×3) y la fase desordenada, aumentando la apariencia desordenada de la superficie al incrementarse la corriente de túnel.
- Todos estos resultados hacen que la existencia y/o la naturaleza de la nueva fase sea seriamente cuestionada, indicando que existe una fuerte influencia del STM en las medidas.

⇒ Se han investigado diversos procesos de difusión a escala atómica en la superficie de varios sustratos semiconductores.

El primer proceso de difusión estudiado ha sido la migración de vacantes individuales, creadas de forma selectiva con la punta del STM, en la superficie Ge(111)-c(2x8).

- Analizando la difusión de las vacantes en el intervalo de temperaturas entre 280 y 325 K, se ha demostrado que se trata de un proceso aleatorio térmicamente activado que presenta un comportamiento ligeramente anisótropo: las vacantes tienen mayor movilidad a lo largo de la dirección paralela a las filas de adátomos que en la dirección perpendicular a las mismas.
- El proceso de creación de las vacantes individuales ha sido realizado en un amplio intervalo de temperaturas; en particular, se pudieron crear a temperaturas tan bajas como 40 K a las cuales, una vez creadas, permanecen inmóviles. Esto abre la posibilidad de crear patrones nanométricos sobre esta superficie a la escala atómica.

El segundo proceso investigado ha sido la difusión de adátomos individuales de Pb adsorbidos sobre el sistema Pb/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° y la posible influencia de la fase de baja temperatura (3 x 3) subyacente.

- La difusión de estos adátomos de Pb adicionales se realiza a lo largo de la red de panal de abeja formada por posiciones de tipo T₄. Midiendo la frecuencia de salto en el intervalo de temperaturas de muestra entre 140 y 165 K, se ha obtenido la energía de la barrera de activación y el factor preexponencial. Para este intervalo de temperaturas no se ha observado ninguna anomalía en el valor de la frecuencia de salto.
- Se ha observado que a temperaturas menores que RT, pero mayores que T_c (es decir, a temperaturas para las cuales la superficie limpia presenta una simetría ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°), la presencia del adátomo adicional produce la estabilización local de tres dominios de la fase de baja temperatura (3x3) y se ha detectado la existencia de una interacción no monótona adátomo-adátomo mediada por el sustrato y relacionada con la fase (3x3) de baja temperatura.

Publicaciones

1. “Direct observation of a (3x3) phase in a-Pb/Ge(111) at 10 K” I. Brihuega, O. Custance, M. M. Ugeda, N. Oyabu, S. Morita and J. M. Gómez-Rodríguez. **Phys. Rev. Lett.** 95, 206102 (2005).
2. “Hindered electronic transport in two dimensional metallic nanoislands on Si(111): an STM study.”. I. Brihuega, E. Dupont-Ferrier, P. Mallet, L. Magaud, S. Pons, J-M Gómez-Rodríguez and J-Y Veuillen. **Phys. Rev. B.** 72, 205309 (2005)
3. “Tip and Surface Determination from Experiments and Simulations of Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy”. Óscar Paz, Iván Brihuega, José M. Gómez Rodríguez, and José M. Soler. **Phys. Rev. Lett.** 94, 056103 (2005).
4. “Intrinsic Character of the (3x3) to ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) Phase Transition in Pb/Si(111)”. I. Brihuega, O. Custance, Rubén Pérez and J.M. Gómez-Rodríguez. **Phys. Rev. Lett.** 94, 046101 (2005).
5. “Surface Diffusion of Single vacancies on Ge(111)-c(2x8) Studied by Variable Temperature Scanning Tunneling Microscopy”. I. Brihuega, O. Custance and J.M. Gómez-Rodríguez. **Phys. Rev. B.** 70, 165410 (2004).
6. “Quantum Interference Patterns and Electron Confinement on a Two-dimensional Metal”. I. Brihuega, L. Magaud, P. Mallet, S. Pons, O. Custance, J.M. Gómez-Rodríguez and J.-Y. Veuillen. **Phys. Rev. B.** 69, 155407 (2004).
7. “Single Adatom Adsorption and Diffusion on Si(111)-(7x7) Surfaces: Scanning Tunneling Microscopy Experiments and First Principles Calculations”. O.Custance, S. Brochard, I. Brihuega, E. Artacho, J-M Gómez-Rodríguez, J.M. Soler, A.M. Baró. **Phys. Rev. B.** 67, 235410 (2003).
8. “Ab-initio calculations and scanning tunneling microscopy experiments of the Si(111)-(sqrt 7 times sqrt 3)-Pb surface”. S. Brochard, Emilio Artacho, O. Custance, I. Brihuega, A. M. Baró, J. M. Soler, and J. M. Gómez-Rodríguez. **Phys. Rev.B.** 67, 205403 (2002).
9. “STM Study of Dynamical Effects on Submonolayer Phases of Pb/Si(111)”. O. Custance, I. Brihuega, J.-Y. Veuillen, J.M. Gómez-Rodríguez, A. Baró. **Surface Science** 482-485, 878-885 (2001).
10. “Initial Stages of Sn Adsorption on Si(111)-(7x7)”. O. Custance, I. Brihuega, J.M. Gómez-Rodríguez, A. Baró. **Surface Science** 482-485, 1406-1412 (2001).

Agradecimientos.

En el año 2000 me incorporé al Laboratorio de Nuevas Microscopías, iniciando así mi carrera investigadora. Desde entonces he tenido la fortuna de estar en contacto continuo con un gran número de personas cuya vida profesional se desarrolla en torno a la investigación. A todas estas personas les doy las gracias por haberme ayudado a forjarme una idea de cómo me gustaría llevar a cabo mi labor investigadora.

A Chema, gracias por ser mi DIRECTOR de tesis. Espero que las mayúsculas reflejen en alguna medida lo que ha significado tu contribución a esta tesis. Agradezco enormemente tu dedicación y apoyo a lo largo de estos años. Tú me has enseñado que hay mucha gente muy buena haciendo ciencia. Valoro especialmente tu empeño en la importancia de unos experimentos bien realizados y la necesidad de analizar una y otra vez los datos antes de poder extraer ninguna conclusión. De nuevo, gracias.

Cuando uno empieza su andadura particular en el mundo de la ciencia, existe una persona encargada de introducirte en él. En mi caso, esa persona fue Óscar. Me considero infinitamente afortunado de haberte tenido como guía en mis inicios como científico, pero ni eso, ni el haber tenido la suerte de quedarme al cargo de la cojomáquina que construiste, se puede comparar con la suerte que es tenerte como amigo.

Arturo fue la persona que contactó conmigo para entrar en el laboratorio, por eso, y por ser tan buena gente además de científico, gracias. A ti Julio, gracias por demostrarme todos los días cuánto se puede disfrutar haciendo ciencia y para colmo de la buena. Qué lujo ha sido trabajar en el mismo laboratorio.

Cuánto echo de menos esas salidas de los jueves que nos marcábamos antiguamente los doctorandos. Fer, creo que tu ausencia es en gran parte responsable de que ya no las hagamos (también añoro alguna que otra juerguecilla en la que nos embarcamos). Nicoleta, has sido mi vecina de UHV durante todos estos años, y eso significa que eres la persona con la que más he cohabitado en este tiempo. Nunca pude imaginar tener una compañera de habitación mejor (Victor, no te pongas celoso). Miguel, para mí ha sido todo un honor ser el encargado de introducirte en este mundillo, es una gran suerte trabajar codo con codo con alguien como tú. El futuro del UHV en el labo está garantizado contigo.

A todos los que habéis trabajado en el laboratorio durante estos años, gracias por hacer del mismo un sitio tan agradable para currar y por compartir tanto experiencia

como vivencias. A Javi, Adriana, Pedro y Jaime, gracias por enseñarme cómo y qué duro se ha de trabajar para obtener resultados. Nacho, qué rabia me da no haber coincidido contigo durante mi tesis, menos mal que este mundo siempre concede segundas oportunidades. Gracias Eva por compartir los inicios, gracias también a Carolina, y a las nuevas generaciones, Antonio, Javier y Miriam, os deseo a todos una feliz tesis. A las nuevas incorporaciones David y Celia deciros que ojalá sigáis manteniendo el espíritu del labo. A ti, Celia, además te deseo toda la suerte del mundo ya que la *máquina* se queda en tus manos, exprímela.

Al igual que en el laboratorio está la parte de UHV y la de Fuerzas, para mí siempre ha existido otra más, que es la de Nanotec. Qué decir de los informáticos, Nacho, Rafa, Pablo, Michel y Alejandro, no se si agradeceros más vuestras habilidades cibernéticas (que no son precisamente escasas) o el estar siempre dispuestos para una celebración mojitera o de tipo barbacoa (creo que me decanto por esto último). Dar las gracias también a Pablo Ares, Iván, Luis, Mariano, Tomás, Leonor, Juan y Pepe. Todos juntos formáis un equipo estupendo que ayuda a que los resultados obtenidos en el laboratorio mejoren ostensiblemente.

Una parte importante de los logros alcanzados durante el desarrollo de la presente tesis doctoral, se ha debido a la posibilidad de establecer colaboraciones con otros investigadores de física de superficies. Es un privilegio de incalculable valor la posibilidad de poder discutir los resultados más desconcertantes con investigadores del altísimo nivel de los existentes en los departamentos de física de la materia condensada de esta facultad. En especial querría agradecer a aquellos con los que he colaborado más estrechamente, Rubén Pérez, Óscar Paz, José Soler, Andrés Cano, Arkadi Levanyuk y Juanjo Sáez. Esta tesis es enormemente deudora de todos vosotros. Al resto de miembros del Departamento, gracias también por vuestro apoyo y ayuda.

Merci beaucoup a les gents de Grenoble, ç'a été un grand plaisir de travailler avec vous. Jean-Yves, bravo pour toi, tu es un exemple a suivre, merci pour la physique que tu m'as enseigné. Merci aussi a Pierre, Laurance, Stephane et Eva, c'est bon de collaborer avec des gents comme vous.

I would also like to thank to the people from Osaka. Oyabu san, I think you really deserve *Manolo's* name, you must have Latin blood in you. Thanks also to Morita sensei, Abe san and Sugimoto san. All of you have shown me how kind Japanese people are.

Cómo he agradecido poder contar con el apoyo de los técnicos del Departamento en los momentos más delicados. Gracias Andrés, Santiago, Jose y José Luis por estar ahí cuando la cosa se ponía “fea”. La gente del Segainvex es todo un ejemplo de cómo en España se pueden hacer bien las cosas. Un recuerdo especial para Zayas, autentico motor de los talleres, para Jaime, por hacer como si los planos que te enviaba estuviesen más o menos bien, y para Manolo por apañártelas para proveerme de Helio aún pidiéndotelo en el último momento. Una mención especial para Elsa sin la cual estaríamos abocados al caos más absoluto.

La persona que enlaza mi vida profesional con la personal es Cristina, pero mis agradecimientos se centran en la parte personal. Gracias por ser tú, por estar ahí y conmigo, gracias por permitirme compartir nuestras vidas y por hacerme desear crecer junto a ti. Me gustaría terminar con un te quiero, pero no estoy muy seguro de que éste sea el sitio apropiado.

Una de las cosas de las que más estoy orgulloso en la vida es de los amigos que tengo. Gracias a todos vosotros por eso, por demostrar que la palabra amigo denota algo muy profundo. He hecho una lista de vosotros y vais a aparecer por estricto orden aleatorio (lo he sorteado): Lolo, nuestras pipas y cocacolas en el parque han evolucionado a cafés y cerves, pero nuestras conversaciones siempre han girado acerca lo mismo: lo divino y humano que rige nuestros destinos. De ti Miguel admiro tu capacidad para aceptar a las personas tal y como son sin necesidad de reconducirlas hacia lo socialmente aceptado. Dos años de convivencia en Cardenal y muchos más de intensa amistad, Pablo, espero que sigamos compartiendo lo mejor de nuestras vidas. Contigo, Sebas, comparto aficiones y un extraño sentido del honor, estos últimos años hemos vivido grandes momentos juntos, pero creo que la vida nos reserva aún mejores. Bueno, Saima, poco hay que no sepas de mí, me enorgullece infinito la amistad que nos une y espero de veras que volvamos a perpetrar algún nuevo viaje cicloturista. Romanillo, tu humor y locuacidad son tus grandes cualidades, no las pierdas nunca. Dóctor, te imagino siempre llevando la vida del eterno Erasmus, disfrútala. Marito, fue un placer hacer la carrera contigo, siempre me ha seducido tu forma de discurrir. Gonchas, hay que recuperar Ávila la nuit, lo pasamos bien, eh. Kuni, cada vez te veo más feliz, sigue así, no cambies. Jackson, siempre nos gustaron las conversaciones un poco surrealistas. Raulillo, tu también te embarcaste en esto de hacer una tesis, así que sabes qué bien sienta terminarla. Martuqui, siempre nos quedará el interrail. Perico, desde *Pepita la Pilarica* pasando por *La Corona* hasta hoy, un gustazo el trayecto.

Johnny, echo de menos los tiempos de la objeción y de la *carne* de Vallehermoso. Los del rugby no os libraréis de mí, prometo volver a las andadas a principios de año.

Siempre pensé que no sería una persona muy familiar, pero dada la familia tan cojonuda que me ha tocado en suerte no me ha quedado más remedio que rendirme al caldosismo. Abuelitos, gracias por el ejemplo de dignidad que dais al mundo día tras día, os quiero. Yaya, quién tuviese tu ingenio, dónde hubieses llegado de nacer en esta época. Luis se nos fue demasiado pronto, menos mal que fue previsor y nos dejó su legado. Siempre admiré la relación que tenéis entre los tíos, para mí la querría en el futuro. Recuerdo con un especialísimo cariño todas mis vivencias en Denia, creo que la Familia de verdad se forjó allí. Gracias a mis padrinos Conchita y José María, a Pilar y Javier, a Cristina y Pedro, a Santi. Yo creo que los primos siempre nos parecimos un poco a verano azul, Fer, Javi y Pope, Dani y Pablo, Jorge y Nacho, Úrsula y Raúl, qué suerte tengo de teneros como amigos. Cruz y Carmelo, siempre seréis los tíos jóvenes. Diego y Mario, seguid siempre tan trastos como ahora. Tío Carlos, sigue disfrutando de la vida como hasta ahora. Paco, abandona la gris Bélgica de una vez por todas. A Pepe y Gema, gracias por cuidarla, Juan, este año aprendemos a montar en bici.

Por último, dar las gracias a los de casa. Papis, gracias por hablarme de principios, de tolerancia, de justicia, por enseñarme que uno ha de ser fiel a sus ideales y sobre todo por practicar con el ejemplo. Papá, no creo que mi trabajo salve el mundo, pero de lo que estoy seguro es de que no lo hago para forrarme. Mamá, me encanta que de vez en cuando muestres esa aparente ingenuidad. Muri, aunque me gusta que te mudes a un país cada vez más exótico para ir a visitarte, aquí se te echa mucho en falta, vuelve ya. Loca, no pierdas esa sonrisa con la que afrontas la vida, refleja todo lo bueno que llevas dentro. Raquis, cuan afortunados fuimos cuando decidiste incorporarte a la familia. Alberto y Gonzalo cuidaos de la familia a la que os unís.