



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**

Facultad de Ingeniería Química

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de: Doctor en Tecnología Química

## **“Fabricación y caracterización de nanopartículas de Fe”**

Autora: Adriana Elizabet Candia

Director: Dr. Mario Passegi (h)



*“La ciencia es una de las formas más  
elevadas del quehacer espiritual pues  
está ligada a la actividad creadora del intelecto,  
forma suprema de nuestra condición humana”*

*René Favaloro*



*A Dios y mi familia, por estar siempre  
Mis padres, Delfina y Miguel  
y mi hermano, Daniel*



# *Resumen*

---

La reducción en tamaño de los dispositivos electrónicos ha llevado a la denominada tecnología microelectrónica, que constituye el diseño y la fabricación de circuitos formados por varios componentes (principalmente transistores) de tamaño extremadamente pequeños, a la continua búsqueda de materiales que hagan posible la reducción de costos mediante la miniaturización de componentes. Tanto en las operaciones típicas de producción a gran escala como en las técnicas de análisis de superficies el bombardeo con partículas energéticas (iones y electrones) son procedimientos usuales.

En esta tesis nuestro estudio apunta a la generación de pequeños dominios magnéticos (de dimensiones nanoscópicas) de hierro ( $\text{Fe}^0$ ) embebidas en una matriz de pirita a partir de la reducción del  $\text{Fe}^{2+}$  constituyente del mineral mediante el bombardeo iónico. Para ello, se ha realizado un estudio multi técnica del proceso, generando y caracterizando tales nanopartículas (NPs). Presentamos resultados de la formación de NPs de  $\text{Fe}^0$  (NPs-Fe) en ultra alto vacío (UHV), a partir del bombardeo con iones  $\text{He}^+$  de 1.0 a

4.5 keV de energía cinética. El estudio fue realizado abordando las siguientes técnicas: Espectroscopia de fotoemisión por rayos x (XPS), microscopia (STM) y espectroscopia túnel de barrido (STS), y espectroscopia de electrones Auger (AES) trabajando en condiciones de UHV, y microscopia de fuerza magnética (MFM) al aire.

En el Capítulo 1 se realiza una introducción analizándose la principal bibliografía relacionada con el tema de tesis propuesto.

En el Capítulo 2 se describen los fundamentos de las técnicas de caracterización empleadas.

En el Capítulo 3, a través de la espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS), se estudiaron los cambios químicos inducidos en un cristal natural de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) tras la exposición a haz de 4.5 keV  $\text{He}^+$ . Se analiza el efecto reductor importante inducido por el bombardeo de iones que conduce a la producción de hierro incrustado en la matriz de pirita. A través del tratamiento habitual Doniach-Sunjic para espectros XPS se analiza la señal de Fe  $2p_{3/2}$  y distinguen los compuestos que la componen. Encontrando que el bombardeo con  $\text{He}^+$  interrumpe el ambiente iónico produciendo iones de S y de Fe, y la reducción al hierro metálico. Se determinó que la matriz de pirita restante no pasiva las estructuras de hierro incrustadas, que se oxidan fácilmente bajo exposición al aire. Por otro lado, el estudio mediante STM permitió observar la formación de partículas granulares cuyos tamaño son función de la energía de los iones incidentes. Si bien esta técnica no es capaz de proveer información química de la superficie, fue posible (a partir de STS) evaluar el carácter semiconductor o metálico de la muestra realizando curvas I-V. Mediante AES se estudió la distribución en profundidad del Fe en las muestras bombardeadas con  $\text{He}^+$ , mediante decapado iónico con iones  $\text{Ar}^+$  a 500 eV (*depth profiling*). Para ello se siguió la señal AES KLL del oxígeno y la del Fe  $M_{2,3}VV$ , determinando que cuanto mayor es la energía cinética del proyectil mayor es la distancia en profundidad de generación de estas NPs-Fe.

En el Capítulo 4, mediante mediciones en MFM se observó contraste magnético de las NPs-Fe oxidadas, asumiendo que el óxido formado es magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), el único óxido de hierro con propiedades magnéticas a temperatura ambiente.

En el Capítulo 5, con STM caracterizamos las primeras etapas del crecimiento de películas ultradelgadas de  $\text{AlF}_3$  sobre Cu(111), utilizando además simulaciones de MonteCarlo (MC) para entender los rasgos característicos del crecimiento en base a factores cinéticos y geométricos. A partir de las imágenes de STM.

En el Capítulo 6, sobre los últimos resultados, sumado a la gran experiencia del grupo de Física de Superficies del IFIS en crecimiento y caracterización de películas delgadas de aislantes sobre materiales conductores y semiconductores, estudiamos las primeras etapas de crecimiento de películas delgadas de  $\text{AlF}_3$  sobre pirita natural y pirita modificada por bombardeo iónico (con NPs-Fe) para evaluar la capacidad pasivante del  $\text{AlF}_3$  para evitar que estas partículas nanoestructuras se oxiden al aire.

Finalmente, en el Capítulo 7 se resumen los resultados y discusión del trabajo de tesis doctoral.



# Índice General

## Resumen

### Capítulo 1

Introducción	1
Referencias	7

### Capítulo 2

#### Técnicas de Caracterización de Superficies. Muestras estudiadas

Parte I: Técnicas de caracterización	9
2.1. Introducción	9
2.2. El Ultra Alto Vacío	10
2.2.1. Materiales y procedimientos	11
2.3. Microscopías	11
2.3.1. Microscopia de Efecto Túnel (STM)	12
2.3.1.1. Modos de operación del STM	15
2.3.1.2. Sistema experimental	17
2.3.1.3. Preparación de puntas	22
2.3.2. Microscopia de Fuerzas Atómica (AFM)	24
2.3.2.1. Modos de operación del AFM	25
2.3.2.2. Sistema experimental	26
2.3.3. Microscopia de Fuerza Magnética (MFM)	26
2.4. Espectroscopías electrónicas	28
2.4.1. Espectroscopia de electrones Auger (AES)	28
2.4.1.1. Proceso de emisión de electrones Auger	30
2.4.1.2. Sistema experimental	31
2.4.2. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	34
2.4.2.1. Proceso de fotoemisión en sólidos	35
2.4.2.2. Identificación de elementos y energía de enlace	36
2.4.2.3. Corrimientos químicos	37
2.4.2.4. Sistema experimental	38
Parte II: Muestras estudiadas	40
2.5. Muestras	40
2.5.1. Monocristal de Cu(111)	40
2.5.1.1. Limpieza en UHV	41
2.5.2. Pirita: FeS <sub>2</sub> (100)	42
2.5.2.1. Limpieza en UHV	43
2.6. Referencias	45

### Capítulo 3

#### Formación de NPs-Fe por bombardeo iónico

3.1. Introducción	47
3.2. Condiciones experimentales	50

3.3.	Caracterización de muestras modificadas por irradiación iónica	52
3.3.1.	Cambios químicos: XPS	52
3.3.2.	Cambios morfológicos: STM	63
3.3.2.1.	Preparación de muestras	63
3.3.2.2.	Irradiación con He <sup>+</sup> a baja y alta energía	66
3.3.2.3.	Espectroscopia de efecto túnel (STS)	69
3.3.3.	Distribución en profundidad: AES	72
3.4.	Conclusiones	78
3.5.	Referencias	79

## Capítulo 4

### Caracterización magnética de NPs-Fe oxidadas

4.1.	Introducción	83
4.2.	Característica de los materiales magnéticos	84
4.2.1.	Diamagnetismo	84
4.2.2.	Paramagnetismo	85
4.2.3.	Ferromagnetismo	85
4.3.	Técnicas de caracterización magnética	87
4.3.1.	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	88
4.3.1.1.	Instrumentación	89
4.3.1.2.	Modos de medida	92
4.4.	Microscopía de Fuerzas Magnéticas (MFM)	93
4.4.1.	Interpretación de las imágenes experimentales	93
4.5.	Parte experimental	95
4.5.1.	Caracterización del electroimán para la aplicación de pulsos magnéticos	95
4.5.2.	Caracterización de muestras de referencia: MFM en discos rígidos	98
4.5.3.	Caracterización <i>in situ</i> de la punta en su eje fácil	100
4.5.4.	Caracterización <i>in situ</i> mediante MFM de pirita + NPs-Fe oxidadas	101
4.6.	Conclusiones	106
4.7.	Referencias	107

## Capítulo 5

### Crecimiento de AlF<sub>3</sub> sobre Cu(111)

5.1.	Introducción	109
5.2.	Conceptos básicos del crecimiento de películas delgadas	111
5.2.1.	Formación de un núcleo estable	112
5.2.2.	Difusión en los bordes de las islas y crecimiento ramificado	112
5.3.	Simulaciones y condiciones experimentales	114
5.3.1.	Métodos de simulación	114
5.3.2.	Procedimiento experimental	116
5.4.	Crecimiento de AlF <sub>3</sub> sobre Cu(111)	117
5.4.1.	Simulación Metropolis de Monte Carlo (MMC)	117
5.4.2.	Simulación LDA Monte Carlo (LDA-MC)	118
5.4.3.	Resultados STM	121

---

5.5.	Conclusiones	127
5.6.	Referencias	128

**Capítulo 6****Crecimiento de  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{FeS}_2$** 

6.1.	Introducción	131
6.2.	Condiciones experimentales	133
6.3.	Crecimiento de $\text{AlF}_3$ sobre pirita	134
6.3.1.	Primeras etapas de crecimiento: STM	134
6.3.2.	Determinación del espesor: XPS	136
6.3.2.1.	Adsorción de $\text{AlF}_3$ sobre pirita y pirita reducida	138
6.3.3.	Prueba de pasivación con $\text{AlF}_3$	145
6.4.	Conclusiones	150
6.5.	Referencias	151

**Capítulo 7****Conclusiones generales**

	Referencias	156
--	-------------	-----

## Índice de Figuras

<b>Figura 2.1:</b>	Esquema de funcionamiento de un STM. En el recuadro se representa el diagrama de energías correspondiente. (a) La punta está muy alejada de la muestra y por lo tanto no circula corriente. (b) El solapamiento de las nubes electrónicas hace que la función de onda de los electrones de la punta pueda atravesar la barrera de potencial y circule una pequeña corriente de efecto túnel entre la punta y muestra.	13
<b>Figura 2.2:</b>	(a) Modo de medición a corriente constante para una superficie con densidad de estados homogéneos. (b) Circuito del lazo de retroalimentación.	14
<b>Figura 2.3:</b>	Esquema de transmisión túnel para (a) estados ocupados y (b) desocupados de la muestra.	15
<b>Figura 2.4:</b>	Modos de medida en un STM. (a) Corriente constante y (b) Altura constante.	16
<b>Figura 2.5:</b>	(a) Imagen de STM de FeS <sub>2</sub> 200nm × 200nm marcada con puntos donde se realizan las CITS, (b) Esquema de funcionamiento punta-muestra al momento de adquirir cada I-V. Descripción: Simultáneamente a la toma de la imagen STM de topografía, la punta se va deteniendo en los puntos marcados de la matriz 8 × 6 donde se desconecta el <i>feedback</i> durante 24 ms para variar la polarización de la muestra, al tiempo que se mide la variación de corriente. Seguidamente se estabiliza la distancia punta-muestra durante 60 ms sobre la misma posición y se repite de nuevo la misma medida. Este proceso se realiza de 50 a 90 veces en cada punto promediando la señal para reducir el ruido. En cada punto se invierte de 4 a 7 s. Adquirida a $V_T=0.5$ V y $I_T=0.2$ nA y un rango de voltaje de -1V a 1 V para adquirir las curvas I-V.	17
<b>Figura 2.6:</b>	Fotografías del microscopio de efecto túnel, (a) dentro de la cámara principal en condiciones de UHV y (b) cabezal del STM fuera de la cámara principal.	18
<b>Figura 2.7:</b>	Fotografía del sistema experimental "STM-UHV" instalado en el laboratorio de Física de Superficie e Interface del IFIS Litoral, Santa Fe, Argentina.	19
<b>Figura 2.8:</b>	Proyección isométrica del sistema experimental, donde se enumeran las partes más relevantes del equipo.	19
<b>Figura 2.9:</b>	Fotografía del sistema de bombardeo y calentamiento de muestra. (1) Cañón de iones, (2) porta-muestra con un monocristal de cobre en su interior y (3) calentador de muestras.	20
<b>Figura 2.10:</b>	Esquema del evaporador instalado en nuestro sistema experimental.	21
<b>Figura 2.11:</b>	Puntas que se suelen utilizar en STM: (a) de Pt-Ir cortada con tijera y (b) preparada electroquímicamente. Puntas con defectos típicos que suelen dificultar la obtención de buenas imágenes STM: (c) con formas irregulares, (d) chocada, (e) con capas gruesas de óxidos o contaminantes, (f) dentadas.	23
<b>Figura 2.12:</b>	Esquema representativo del proceso de formación de cuello y decapitación de una punta por bombardeo iónico. (a) Etapa de formación del cuello, (b) etapa final antes de la decapitación, (c) decapitación.	24
<b>Figura 2.13:</b>	Figura esquemática representando las partes básicas de un AFM.	25
<b>Figura 2.14:</b>	Fotografía del equipo SPM perteneciente al LASUI (IFIS-Litoral), a la izquierda se observa el SPM sobre la mesada de mármol sostenido por el sistema anti-vibratorio. A la derecha, la electrónica que maneja el equipo denominado módulo Dulcinea de Nanotec Electronica SL.	26

<b>Figura 2.15:</b>	Esquema de interacción magnética entre punta/muestra.	27
<b>Figura 2.16:</b>	(a) Esquema de las diferentes interacciones posibles en función de la distancia punta/muestra. (b) Gradiente de fuerzas en función de la distancia para una muestra magnética y una no magnética [22].	28
<b>Figura 2.17:</b>	Dependencia del camino libre medio inelástico ( $\lambda$ ) de los electrones con la energía [24].	29
<b>Figura 2.18:</b>	Esquema de los procesos de excitación y desexcitación.	30
<b>Figura 2.19:</b>	Esquema de la cámara de UHV del equipo AES y los elementos que la componen.	31
<b>Figura 2.20:</b>	Espectrómetro Auger utilizado. Laboratorio de Física de Superficies e Interfaces de IFIS-Litoral (UNL-CONICET).	32
<b>Figura 2.21:</b>	Proceso de fotoemisión.	36
<b>Figura 2.22:</b>	Espectrómetro VG utilizado. Laboratorio de División Colisiones Atómicas del Centro atómico Bariloche.	39
<b>Figura 2.23:</b>	Espectrómetro SPECS PHOIBOS utilizado. Laboratorio de División Colisiones Atómicas del Centro atómico Bariloche.	39
<b>Figura 2.24:</b>	Imágenes STM de topografía (400 nm × 400 nm) que muestran superficies típicas de un monocristal de Cu(111), para las cuales a la preparación: (a) le ha faltado calentamiento, (b) ha sido la adecuada, y (c) ha tenido un calentamiento excesivo, observándose azufre en los escalones.	42
<b>Figura 2.25:</b>	(a) Cierra utilizada para cortar los cubos de pirita. (a) Cristales cúbicos de pirita procedente de Manchester Minerals, UK. (c) Placas de pirita cortadas.	42
<b>Figura 2.26:</b>	Imágenes STM de topografía (200 nm × 200 nm) de: (a) Pirita antes de la limpieza en UHV, adquirido a $I_T = 0.2$ nA y $V_T = 0.8$ V, RMS <i>roughness</i> = 0.58 y (b) Pirita luego de 10 min de <i>sputtering</i> con 0.5 keV de $Ar^+$ y un <i>annealing</i> a 600K por un tiempo de 8 hr, adquirido a $I_T = 0.08$ nA y $V_T = 0.55$ V, RMS = 0.25 [40].	44
<b>Figura 3.1:</b>	Espectro XPS correspondiente a una muestra de pirita (100) con rayos X de la línea $K\alpha$ de aluminio (1486.6 eV).	53
<b>Figura 3.2:</b>	Espectros de fotoemisión de Fe 2p (izq) y S 2p (der). La flecha indica la dirección del incremento de la dosis de $He^+$ a 4.5 keV con una fluencia de $5.5 \mu A/cm^2$ .	54
<b>Figura 3.3:</b>	Serie seleccionada de espectros XPS Fe $2p_{3/2}$ (izq) y S 2p (der) de una superficie natural de pirita que refleja el efecto de la dosis creciente de $He^+$ a 4.5 keV. El mejor ajuste DS de cada espectro se ilustra mediante la curva (línea completa) que intercepta los datos experimentales (puntos grises completos). F1: pico de $Fe^{2+}$ del volumen, F2: pico del Fe metálico, F3: pico de los estados $Fe^{2+}$ y $Fe^{3+}$ de la superficie. S1: pico de $S_2^{2-}$ del volumen, S2: pico $S_2^{2-}$ de superficie y S3: $S^{2-}$ . La curva en línea de puntos corresponde al fondo de Shirley.	55
<b>Figura 3.4:</b>	Esquema representativo de: (a) el estado $Fe^{2+}$ coordinado octaédrico en el volumen de la pirita, (b) en la superficie limpia de pirita, (c) en el borde de un escalón, (d) en una esquina. El anión disulfuro está representado por un círculo claro. El $Fe^{2+}$ central se considera $sp^3d^2$ hibridado y coordinado octaédricamente. (Esquema obtenido de la referencia [43])	56

<b>Figura 3.5:</b>	Evolución de la cantidad relativa en función del tiempo de bombardeo de cada componente de las señales 2p del Fe (a) y del S (b) obtenidas mediante el ajuste con el algoritmo DS.	57
<b>Figura 3.6:</b>	Relación de intensidad S / Fe (puntos, eje izquierdo) y la cantidad relativa del componente F1 ( $\text{Fe}^{2+}$ del volumen de la pirita) (línea discontinua, eje derecho) obtenida del ajuste DS en función del tiempo de irradiación con iones $\text{He}^+$ .	59
<b>Figura 3.7:</b>	Esquema de un resumen gráfico de la probable reacción química que tiene lugar en la superficie de pirita durante el bombardeo iónico con $\text{He}^+$ .	60
<b>Figura 3.8:</b>	Espectros XPS de Fe2p de pirita: (a) después de una dosis de $2 \times 10^{15}$ iones/ $\text{cm}^2$ de $\text{He}^+$ , (b) seguido de 8 h de oxidación al aire. El mejor ajuste de DS del pico de $\text{Fe}2p_{3/2}$ se ilustra mediante la curva (línea completa) que intercepta los puntos de los datos experimentales (puntos grises completos). La curva de línea de puntos es el fondo de Shirley. (c) con una dosis de $2 \times 10^{15}$ iones/ $\text{cm}^2$ de $\text{He}^+$ y oxidada y, espectro de XPS de Fe2p de NP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ sembradas sobre un sustrato de Au robax.	61
<b>Figura 3.9:</b>	Imágenes STM ( $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ ) de $\text{FeS}_2$ limpia, sin reconstruir, después de que se haya realizado cada proceso: (a) 20 minutos en etanol en un baño ultrasónico (escala Z completa de 12 nm); seguido de bombardeo iónico de (b) $\text{He}^+$ a 0.2 keV, (c) $\text{Ar}^+$ a 0.5 keV, y recocido durante 10 minutos a 570 K (escala Z completa 1 nm). Las imágenes se adquirieron con voltajes de polarización de muestra de $V_T = +0.6, +0.5, +0.6 \text{ V}$ y corrientes de túnel de $I_T = 0.25, 0.20, 0.15 \text{ nA}$ , respectivamente.	64
<b>Figura 3.10:</b>	Espectro AES de la superficie de pirita (a) antes de la limpieza (negro) y (b) después de la limpieza (rojo) mediante ciclos de bombardeo con $\text{Ar}^+$ a 0.5 keV (10 minutos) seguido de un recocido a 570 K. La imagen se adquirió a $V_T = +0.5 \text{ V}$ y $I_T = 0.20 \text{ nA}$ .	65
<b>Figura 3.11:</b>	(a) Imagen STM de topografía ( $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ ) de la superficie limpia y reconstruida de pirita, adquirida con las siguientes condiciones túnel $V_T = +0.55 \text{ V}$ y $I_T = 0.08 \text{ nA}$ . (b) Imagen STM de corriente ( $3.5 \text{ nm} \times 3.5 \text{ nm}$ ) con resolución atómica obtenida en (a), adquirida a $V_T = +0.18 \text{ V}$ y $I_T = 1.8 \text{ nA}$ y (c) Imagen STM filtrada obtenida luego de aplicar 2D-FFT a (b), la celda unidad de la estructura cúbica centrada en las caras es mostrada en la parte inferior (Fe representadas por esferas negras y S por esferas blancas) [52].	66
<b>Figura 3.12:</b>	Imágenes STM de topografía ( $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ ) de una muestra de pirita bombardeada con iones $\text{He}^+$ de (a) 1, (b) 2, (c) 3 y (d) 4 keV. Las imágenes fueron adquiridas a $V_T = +0.80, +0.60, +0.70, +1.70 \text{ V}$ e $I_T = 0.20, 0.08, 0.08, 0.09 \text{ nA}$ , respectivamente.	67
<b>Figura 3.13:</b>	Histograma de alturas aparentes obtenido de las imágenes en las Figuras 3.11 (a) y Figuras 3.12 (a) y (d). El recuadro de la parte superior derecha muestra los valores de rugosidad (RMS) en función de las diferentes energías de bombardeo iónico.	68
<b>Figura 3.14:</b>	Imágenes STM de topografía de pirita bombardeada con $\text{He}^+$ a 4 keV y expuesta al aire durante 15 horas para un estudio de oxidación de las NPs-Fe, (a) ( $400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$ ) y (b) ( $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ ). Adquiridas a $I_T = 0.10 \text{ nA}$ y $V_T = 1.6 \text{ V}$ .	69
<b>Figura 3.15:</b>	Curvas (a) $I$ vs. $V$ y (b) $dI/dV$ vs. $V$ para las superficies estudiadas.	70
<b>Figura 3.16:</b>	(a) XPS y (b) AES obtenido para pirita limpia, bombardeado con 4 keV de $\text{He}^+$ y post-oxidado.	73
<b>Figura 3.17:</b>	Distribución en profundidad de la señal AES del oxígeno O KLL para la pirita para diferentes condiciones de irradiación. El inserto presenta la dependencia del diámetro de las partículas con la energía de los iones que impactan la superficie.	74

<b>Figura 3.18:</b>	Evolución de señales AES de (a) Fe $M_{2,3}VV$ y (b) S MVV para la pirita bombardeada con $He^+$ a 4 keV y luego expuesta a oxígeno, (c) evolución en profundidad de las intensidades de ambas estructuras de la señal de Fe normalizadas y (d) evolución en profundidad de las intensidades de las transiciones Auger del S y O normalizadas.	75
<b>Figura 3.19:</b>	Vista esquemática del proceso de Formación de las NPs-Fe tras la irradiación iónica, el <i>sputtering</i> preferencial genera una región con vacancias de S que conduce a la nucleación de átomos de hierro y posterior maduración de las NPs-Fe. La energía para el proceso es proporcionada por los iones incidentes.	77
<b>Figura 4.1:</b>	Curva de histéresis de un material ferromagnético junto a sus parámetros más relevantes.	86
<b>Figura 4.2:</b>	Esquema de los principales componentes de un sistema de microscopia de fuerza atómica (AFM).	88
<b>Figura 4.3:</b>	(a) Vista lateral de tres <i>cantilevers</i> rectangulares donde se aprecian las puntas en el extremo de cada uno y (b) Vista superior de tres <i>cantilevers</i> triangulares y una rectangular.	89
<b>Figura 4.4:</b>	(a) Esquema del sistema de detección de la fuerza normal a través del fotodiodo. (b) Ídem para la fuerza lateral. (c) Esquema del cabezal de nuestro AFM.	90
<b>Figura 4.5:</b>	(a) Vista superior y lateral del tubo piezoeléctrico con sus respectivas particiones. (b) Esquema de proceso de barrido punta/muestra.	91
<b>Figura 4.6:</b>	Esquema del potencial de interacción entre la punta y la muestra en función de la distancia Z entre ambas.	92
<b>Figura 4.7:</b>	Esquema de cómo se realiza la segunda pasada para medir la interacción magnética: (a) modo <i>retrace</i> repitiendo la topografía; (b) modo <i>retrace</i> ajustándose a una línea. (c) Ejemplo de los dos barridos.	94
<b>Figura 4.8:</b>	Interpretación de la señal de MFM en diferentes muestras (a) Nanohilos de Ni monodominio con imanación en la dirección axial; (b) lámina delgada de FePt con una componente oscilante de la imanación fuera de plano, los denominados <i>dense stripe domains</i> ; (c) lámina delgada de FePt con la imanación en el plano en una zona en la que se aprecian dos paredes de tipo <i>cross-tie</i> ; (d) Soporte de grabación longitudinal con el contraste centrado en las paredes de los dominios magnéticos.	95
<b>Figura 4.9:</b>	(a) Electroimán <i>home made</i> montado al equipo de AFM con núcleo de Fe dulce, (b) dimensiones constructivas del electroimán diseñado por el Dr. Mario C.G. Passeggi (h) y construido en el taller del IFIS-Litoral por personal del mismo dirigidos por el Dr. Claudio Bonin.	95
<b>Figura 4.10:</b>	Curva de histéresis del electroimán con dos núcleos diferentes.	96
<b>Figura 4.11:</b>	Temperatura del solenoide en función del tiempo para algunos valores de corriente aplicado al electroimán.	97
<b>Figura 4.12:</b>	Cabezal SPM Nanotec Electrónica SL; se observa la parte inferior del mismo conteniendo el porta cantiléver, así como un corte lateral que permite visualizar el sistema de detección de la deflexión de los mismos.	97
<b>Figura 4.13:</b>	(a) Fotografía de un disco rígido comercial de 160 Mb. (b) Imágenes AFM (10000 nm $\times$ 10000 nm) de topografía y (c) MFM con contraste magnético con 30 nm de <i>lift</i> . (d) Interpretación de la señal magnética.	98

<b>Figura 4.14:</b>	Imágenes (10000 nm × 10000 nm) de dos discos rígidos comerciales de 160 Mb y 2 Gb. (a-c) AFM de topografía y (b-d) MFM de discos rígidos comerciales de 160 Mb y 2 Gb, con 30 y 20 nm de <i>lift</i> , respectivamente.	98
<b>Figura 4.15:</b>	Imágenes (10000 nm × 10000 nm) de Ni <sub>80</sub> Fe <sub>20</sub> (a) AFM de topografía; (b) MFM con 30 nm de <i>lift</i> y (c) MFM con 30 nm de <i>lift</i> de la misma muestra de Ni <sub>80</sub> Fe <sub>20</sub> luego de acercar un imán de neodimio (campo <i>B</i> de unos ~3 KOe) a la zona superior de la misma.	99
<b>Figura 4.16:</b>	Imágenes (5000 nm × 5000 nm) (a-c) AFM de topografía y (b-d) MFM de un disco rígido comercial de 400 Gb. Mientras las imágenes de la izquierda se adquirieron luego de exponer la punta al imán y antes de aplicar el campo <i>B</i> externo, las de la derecha fueron tomadas luego de aplicar el campo <i>B</i> externo. Los perfiles de cada imagen están representados en las gráficas centrales.	100
<b>Figura 4.17:</b>	Imágenes de MFM a distintos valores de campo aplicado para una punta de tipo Mikro-Masch donde se produce la inversión completa de la imanación de la punta.	101
<b>Figura 4.18:</b>	Imágenes AFM de topografía (2000 nm × 2000 nm) adquiridas en diferentes zonas de una superficie limpia de pirita.	102
<b>Figura 4.19:</b>	Imágenes AFM de topografía (a) 10000 nm × 10000 nm y (b) 1000 nm × 1000 nm de pirita bombardeada con iones de He <sup>+</sup> a 1 keV.	103
<b>Figura 4.20:</b>	Imágenes de topografía y señal magnética adquiridas simultáneamente, de pirita bombardeada con He <sup>+</sup> a 1 keV. Topografía (a) 500 nm × 500 nm y (c) 2000 nm × 2000 nm con sus respectivas imágenes de señal magnética (b) un <i>lift</i> de 12 y (d) 30 nm.	103
<b>Figura 4.21:</b>	Imágenes de topografía y señal magnética adquiridas simultáneamente, de pirita bombardeada con He <sup>+</sup> a 1 keV. Topografía (a) y (c) de tamaño 1000 nm x 1000 nm; (b) y (d) imágenes de señal magnética con un <i>lift</i> de 15 y 12 nm, respectivamente.	104
<b>Figura 4.22:</b>	(a) y (c) Imágenes de topografía de tamaño 1000 nm x 1000 nm; imágenes de señal magnética, (c) con un <i>lift</i> de 18 nm y (d) con <i>lift</i> de 18 nm casi hasta la mitad de la imagen y luego se cambió a 12 nm.	105
<b>Figura 5.1:</b>	Representación esquemática del modelo TSK definida para un cristal cubico simple. Los círculos blancos representan los átomos del substrato, y los círculos oscuros son átomos adsorbidos en la superficie.	112
<b>Figura 5.2:</b>	Crecimiento de islas de forma fractal en un régimen I (a) y II (b). El espesor de los brazos de las ramificaciones es de 1 y 4 átomos, respectivamente.	114
<b>Figura 5.3</b>	Simulaciones de las trayectorias y números de pasos de MC para una (a) molécula aislada y (b) una bi-molécula (5 × 10 <sup>4</sup> pasos MC) sobre Cu(111). Círculos azules representan átomos de Al, los círculos celestes a átomos de F y los verdes al Cu, las líneas rojas representan las trayectorias o posiciones obtenido a lo largo de la simulación.	117
<b>Figura 5.4:</b>	Izquierda. Imágenes STM de topografía (400 nm × 400 nm) de, (a) 0.5 MC de AlF <sub>3</sub> /Cu(100) y (b) 0.4 MC de AF <sub>3</sub> /Cu(111). Derecha. Simulaciones de KMC. Adquiridas a I <sub>T</sub> = 0.12 - 0.15 nA y V <sub>T</sub> = 2.5 V	118
<b>Figura 5.5:</b>	Arriba: imágenes STM de topografía (200 nm x 200 nm) de 0.40 MC de AlF <sub>3</sub> sobre Cu(111) con centros de nucleación marcados con puntos negros (a) en la parte superior de las islas y escalón y (b) sólo en la parte superior de las islas. Inferior: simulación LDA-MC, utilizando como centros de nucleación iniciales los puntos marcados en (a) y (b). Como guía para el ojo, en ambas simulaciones LDA-MC hemos	119

	añadido una línea roja que representa el escalón que separa la terraza inferior (izquierda) y de la superior (derecha). Adquirida a $V_T=2.50$ V y $I_T=0.12$ nA.	
<b>Figure 5.6:</b>	(a) Imagen STM de topografía (200 nm × 200 nm) de 0.40 MC de $AlF_3$ sobre Cu(111), (b) perfiles de alturas obtenidos a lo largo de las líneas de la imagen. Adquirida a $V_T=2.50$ V y $I_T=0.15$ nA.	121
<b>Figure 5.7:</b>	Imagen STM de topografía (200 nm × 200 nm) luego de la deposición de 0.70 MC de $AlF_3$ sobre Cu(111). Adquirida a $V_T=2.70$ V y $I_T=0.10$ nA	122
<b>Figura 5.8:</b>	Imágenes STM de topografía (200 nm × 200 nm) luego de la deposición de 0.30 MC de $AlF_3$ sobre Cu(111). En (a) se observan terrazas sin islas nucleadas en la parte superior derecha y en (b) en terrazas de la zona inferior izquierda. Adquirida $V_T=2.50$ V y $I_T=0.15$ nA.	122
<b>Figura 5.9:</b>	Imágenes STM de topografía (200 nm × 200 nm) de 0.40 MC de $AlF_3$ sobre (a) Cu(100) y (b) Cu(111), respectivamente. (c) y (d) imágenes STM con resolución atómica (3 nm × 3 nm) de las estructuras cuadrada y hexagonal de Cu(100) y Cu(111), respectivamente, como guía visual en ambas imágenes se superponen círculos siguiendo el patrón de red de las superficies. Adquiridas a $V_T=3.1$ V y $I_T=0.10$ nA y $V_T=2.50$ V y $I_T=0.15$ nA, respectivamente.	124
<b>Figura 5.10:</b>	Imágenes STM de topografía (300 nm × 300 nm) adquirida luego de la deposición de (a) 0.30, (b) 0.50, (c) 0.70 MC y (d) (200 nm × 200 nm) de 0.95 MC de $AlF_3$ sobre Cu(111), en ésta última se han marcado algunas de las zonas oscuras con círculos. Adquiridas a $V_T = +2.50, 2.50, 3.10, 8.50$ V y, $I_T = 0.10, 0.15, 0.09, 0.08$ nA, respectivamente.	126
<b>Figura 6.1:</b>	Imágenes STM de topografía (50 nm × 50 nm) de 0.3 MC $AlF_3$ sobre pirita limpia. Adquiridas con las siguientes condiciones túnel: (a) $I_T = 0.16$ nA y $V_T = -1.4$ V y (b) $I_T = 0.079$ nA y $V_T = -1.5$ V. Los recuadros en la imagen (a) simplemente son guías visuales de parches característicos que se forman al depositar la molécula de $AlF_3$ .	135
<b>Figura 6.2:</b>	Imágenes STM de topografía de 0.3 MC de $AlF_3$ sobre pirita. (a) (20 nm × 20 nm). Imágenes ampliadas (b) (20 nm × 20 nm) y (c) (12 nm × 12 nm) de los recuadros rojo y azul en la imagen STM de la Figura 6.2 (a) donde puede verse la resolución molecular en los parches cuadrados formados sobre el sustrato de pirita. Adquiridas con las siguientes condiciones túnel (a) $I_T = 0.10$ nA y $V_T = -1.1$ V, (b) y (c) $I_T = 0.08$ nA y $V_T = -1.4$ V.	135
<b>Figura 6.3:</b>	Geometría para el caso de (a) una superficie de pirita limpia y (b) una capa uniforme de $AlF_3$ sobre el sustrato. Las intensidades XPS cambian exponencialmente con el espesor de la capa evaporada.	136
<b>Figura 6.4:</b>	(a) Espectro XPS completo de pirita antes y luego de la evaporación. (b) y (c) Evolución de los espectros de fotoemisión de las señales Fe2p y F1s durante las evaporaciones, respectivamente.	139
<b>Figura 6.5:</b>	(a) Espectro XPS completo de pirita reducida con iones $Ar^+$ a 500 eV antes y después de la evaporación. (b) y (c) Evolución de los espectros de fotoemisión de las señales Fe2p y F1s durante las evaporaciones, respectivamente.	140
<b>Figura 6.6:</b>	Ajuste de las ecuaciones 6.2 y 6.3 a la evolución de las señales XPS de Fe2p <sub>3/2</sub> y F1s durante la deposición de $AlF_3$ en (a) Pirita limpia y (b) Pirita reducida.	141
<b>Figura 6.7:</b>	Evolución del espesor de $AlF_3$ frente a la relación entre la señal XPS de F1s y Fe2p para (a) $AlF_3$ sobre pirita y (b) $AlF_3$ sobre pirita reducida.	142

---

<b>Figura 6.8:</b>	Evolución del espesor de $AlF_3$ en función del tiempo, calculado mediante el 2 <sup>do</sup> modelo para (a) $AlF_3$ sobre pirita y (b) $AlF_3$ sobre pirita reducida.	144
<b>Figura 6.9:</b>	Comparación de resultados de ambos modelos para los sistemas estudiados.	145
<b>Figura 6.10:</b>	Espectros completos de la pirita reducida antes de comenzar la curva de crecimiento (en rojo), al finalizar la evaporación (15 MC de $AlF_3$ , en negro) y luego de las 8 hs de exposición al aire (en azul).	146
<b>Figura 6.11:</b>	Evolución de las formas de los picos del Fe 2p, S 2p, F 1s, Al 2s y Al 2p luego de exponer la muestra durante 8 hs al aire, respectivamente.	147



# ***Capítulo 1***

## ***Introducción general***

---

El desarrollo de la electrónica a escalas cada vez más reducidas es una de las áreas de investigación más dinámicas en la actualidad. El paradigma de la miniaturización de los componentes electrónicos conduce a la búsqueda de materiales aislantes, conductores y semiconductores que sean capaces de operar en condiciones cada vez más exigentes en cuanto a tiempos de respuesta y temperaturas de operación. Por otra parte, la producción masiva de tales componentes impone limitaciones de orden práctico que pueden ser salvados recurriendo a sistemas microscópicamente manipulables que produzcan estructuras de tamaño adecuado. De esta manera, un monocristal metálico o semiconductor puede convertirse con relativa facilidad en una plantilla sobre la cual un adsorbato crezca de forma de producir un arreglo útil o bien si es sometido a un proceso electroquímico, lograr la disolución selectiva de dicho material para controlar su estructura. La demanda masiva de componentes microelectrónicos, ha ido aumentando a lo largo de los años a un ritmo sostenido. Sumado a esto, la tendencia a la portabilidad es cada vez más importante y sobre todo evidente en el caso de la telefonía celular. Toda esta demanda recae

actualmente sobre un número reducido de empresas, cuya carrera por disminuir costos de producción ha contribuido aun más a la miniaturización.

Existen inmensas expectativas generadas por la creación de nuevas técnicas de preparación y análisis de materiales. Esto conlleva la posibilidad de desarrollar nuevos materiales de muy alto valor agregado, con el consiguiente impacto sobre las actividades de I+D de cualquier país. Es por ello que, a la hora de obtener las propiedades esperadas de antemano, resulta clave ejercer un estricto control sobre la estructura atómica de dichos materiales. Esto requiere de una caracterización exhaustiva de todos los parámetros que influyen en el proceso de crecimiento.

Un claro ejemplo en cuanto a lo que se refiere a ciencia de superficies lo constituye la magnetorresistencia gigante (GMR). La misma fue observada por primera vez en multicapas metálicas [1] como un fenómeno intrínseco de física básica, sin embargo, en menos de 10 años se produjeron los primeros productos comerciales en el mercado. La GMR se logra por el acople entre capas de material magnético separada por espaciadores no magnéticos. Estas separaciones son del orden de algunas capas atómicas, por lo que los parámetros de crecimiento requieren de un control estricto.

Por otro lado, el incremento en la densidad de almacenamiento en medios magnéticos a lo largo de su breve historia, más de 6 órdenes de magnitud, se ha logrado por el simple proceso de escalamiento. Este proceso sin embargo reconoce limitaciones en un futuro cercano. Así, por ejemplo, el efecto súper paramagnético limitará la miniaturización de un bit debido a que la estabilidad de la magnetización frente a las fluctuaciones térmicas depende de su volumen. El límite inferior que se espera conseguir para las unidades de información magnética por este método no va mucho más allá de los 100 nm de diámetro. La relación entre el número de átomos en la superficie y el volumen del bit es otro factor limitante, así como las características del material entre los dominios adyacentes. Se ha sugerido [2] que una superficie nanoestructurada con mono-dominios magnéticos podrá superar esta situación, lográndose de esta manera dominios entre 20 y 50 nm. De esta forma serán posibles densidades ultra altas de almacenamiento. Por tal motivo es de suma importancia la investigación básica de estos sistemas para dilucidar los mecanismos de formación e interacción de estos dominios, esperando como resultado aplicado la factibilidad de su fabricación y utilización.

Probablemente, los procesos de oxidación son de los tópicos más estudiados en Física de Superficies, debido tanto a su interés básico como a sus potenciales aplicaciones tecnológicas. Los campos de aplicación de los óxidos metálicos son tan vastos como variados. Ejemplos de ellos son su uso en medicina [3], catálisis [4], construcción aeroespacial [5], sensores químicos [6], entre otros. En muchas de estas ramas, los óxidos, y en forma más general los aislantes, son utilizados en forma de películas delgadas. Un ejemplo típico sería el endurecimiento de superficies por nitruración para su utilización en herramientas. Sin embargo, la industria que establece los referentes más exigentes es, sin duda, la

electrónica. En efecto, en la industria microelectrónica las películas aislantes son utilizadas como compuertas separadoras en los dispositivos MIS (metal-aislante-semiconductor) [7]. Dado que la industria electrónica está en continua evolución, la demanda sobre la calidad de las películas aislantes está en continuo aumento. Así, por ejemplo, el incremento constante en las necesidades de integración ha tornado necesario el desarrollo de películas aislantes ultrafinas, del orden de los 5 - 10 nm. Esto genera, entre otras cosas, que los procesos normales de oxidación que utilizan altas temperaturas ya no sean aplicables. En efecto, la temperatura facilita la migración en las interfaces, degradándolas.

Está claro que la definición de una película de 5 nm requiere una interface que sea abrupta en el orden de las capas atómicas. Sin embargo, la definición en el espesor no es el único problema a definir. El alto grado de integración en los circuitos electrónicos establece también limitaciones en las definiciones laterales de las películas aislantes. Así, la litografía óptica ha sido superada (aún en el rango de radiación UV) estando en desarrollo en este momento las litografías basadas en los bombardeos electrónicos o iónicos. Por lo tanto, el problema está bien definido. En primer lugar, desde el punto de vista tecnológico es necesario obtener una película aislante de espesor controlado en el orden de los nanómetros, con una estequiometría definida y una interface abrupta y, desde el punto de vista básico debemos entender los procesos de formación, ya sea por oxidación, nitruración, evaporación, o por otros procesos. También comprender la interacción de las películas con la superficie del sustrato y su influencia en el desarrollo de las mismas, los procesos de interacción de sus constituyentes, con la radiación energética y la posterior relajación de los mismos.

En este sentido, los fluoruros metálicos constituyen un sistema de gran interés algo más limitado, se han realizado considerables experimentos de interacción de partículas cargadas con este tipo de compuestos, con el fin de encontrar posibles aplicaciones a sus altos rendimientos de emisión de electrones secundarios [8]. Uno de los temas de interés en estos sistemas es la desorción inducida electrónicamente, con la consecuente erosión de la superficie y emisión de partículas del blanco [9]. En efecto, estos materiales son muy sensibles al bombardeo electrónico, el cual deja un residuo metálico que puede constituirse directamente en la vía conductora de los dispositivos electrónicos. Lógicamente, una de las aplicaciones tecnológicas importante de la desorción inducida en fluoruros metálicos es la litografía mediante bombardeo electrónico. Esta es una de las técnicas más prometedoras para la producción de nanoestructuras tales como máscaras para la fabricación de semiconductores, dispositivos de efecto túnel y redes de difracción de electrones, entre otras. Como se mencionó anteriormente, la ventaja de usar electrones en litografía es que estos se pueden enfocar en áreas del orden de los nanómetros y aún menores, permitiendo alcanzar una alta densidad de escritura. A pesar de que en el pasado se han estudiado los fluoruros metálicos, la mayor parte de los trabajos se han dirigido a las aplicaciones tecnológicas de los mismos, y en particular a determinar las mejores condiciones para lograr resinas con alta resolución y sensibilidad. Existen estudios en cuanto a la estabilidad térmica de estos materiales sobre

semiconductores como el GaAs y, estudios de su reducción inducida durante la irradiación con electrones [10,11]. Los cambios químicos que experimentan las películas sometidas a irradiación han sido estudiados usando espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS, del inglés Electron Energy Loss Spectroscopy) [12,13].

El uso del bombardeo iónico para generar nanoestructuras auto-organizadas es un método de interés actual y que presenta buenas perspectivas. Así, por ejemplo, el bombardeo iónico a baja energía ( $\text{Ar}^+$ , 500 eV) y altas dosis sobre semiconductores compuestos, tipo GaSb, genera un patrón de puntos de dimensiones nanométricas (15 - 80 nm) [14] o arreglos piramidales durante el crecimiento de GeSi [15]. Si se prepara una heteroestructura en la cual se crece una película semiconductor sobre una capa de un material magnético, el posterior bombardeo controlado puede generar un patrón de puntos o discos magnéticos separados por un material semiconductor. También se puede utilizar el bombardeo para generar la estructura nanométrica y luego cubrir preferencialmente con materiales magnéticos, por evaporación o por electroquímica, generando de esta forma zonas magnéticas (puntos) separadas por zonas semiconductoras (valles). A este tipo de estructuras podemos agregar las que involucran reacciones químicas en el proceso. Así, el bombardeo de Cu(100) con iones energéticos de  $\text{N}^+$  y posterior recocido genera un arreglo de islas cuadradas (5 nm  $\times$  5 nm) que contienen N, separadas por una grilla de líneas de Cu [16]. La posterior evaporación de Co genera nano-líneas cubriendo el Cu [17,18], mientras que evaporaciones de Ni [19] y Fe [20] forman puntos en las intersecciones de las líneas de Cu. Por otra parte, la evaporación de Fe en una atmósfera de N atómico ha sido propuesta para generar nanoestructuras magnéticas de nitruro de hierro ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) [21]. Todos estos sistemas requieren una etapa posterior de recubrimiento protector, lo que puede realizarse evaporando, por ejemplo, una película delgada de un material aislante o de moléculas orgánicas sobre la superficie nanoestructurada.

Todo esto demuestra que el estudio de la interacción entre partículas y la materia es vitalmente importante para el desarrollo de la industria microelectrónica. De hecho, el desarrollo de la electrónica no habría alcanzado los niveles actuales sin un desarrollo paralelo de la Física de Superficies y el entendimiento de los procesos de interacción de partículas con superficies. Así, desde la fabricación hasta la caracterización, los procesos están ligados a este tipo de interacción. Las superficies son bombardeadas con fotones, electrones e iones para producir las estructuras deseadas con los niveles necesarios de pureza y tamaño. A su vez, la emisión inducida por la interacción del material con las partículas energéticas antes mencionadas es utilizada, bajo otro contexto, para caracterizar las estructuras producidas. De este modo, así como se emplean haces electrónicos en la escritura electrolitográfica, estos pueden ser utilizados como fuente de excitación. Mediante el uso de un analizador de electrones se puede obtener información química de la superficie. La espectroscopia de electrones Auger (AES, del inglés Auger Electron Spectroscopy) utiliza un haz de electrones para excitar transiciones electrónicas que al decaer emiten fotones, electrones secundarios y electrones Auger, el espectro energético de estos últimos constituye

una característica para cada elemento químico [22] presente en la superficie. Cuando la fuente de excitación es un haz de rayos X, la técnica, que surge del análisis de los fotoelectrones arrancados de niveles electrónicos internos de los átomos, se denomina espectroscopia de fotoemisión de electrones excitados por rayos X (XPS, del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), esta técnica ofrece la ventaja de poder inferir con mucha precisión los estados de oxidación de los elementos presentes y a partir de allí determinar su fórmula química empírica. Por otro lado, si acercamos una sonda metálica muy aguda (punta conductora) a la superficie, y se aplica un voltaje entre ambas, estamos en presencia de técnicas de caracterización microscópicas (SPM, del inglés *Scanning Probe Microscope*). Más específicamente, la microscopía túnel de barrido (STM, del inglés *Scanning Tunneling Microscope*) básicamente consiste en una punta metálica que se aproxima a una superficie (muestra), que puede ser conductora, semiconductor ó incluso una película delgada de material aislante. Cuando la punta se encuentra a unos pocos nanómetros de la superficie y se aplica una pequeña diferencia de potencial entre punta y muestra, por efecto túnel pasan electrones de la punta a la muestra o viceversa. A partir de esta corriente túnel que genera el paso de estos electrones es que se obtienen los mapas de corrientes llamados: imágenes túnel. Esta técnica permite obtener imágenes con resolución atómica y además la manipulación de los átomos de algún adsorbato presente sobre la superficie y del mismo sustrato.

Para obtener una mayor comprensión de los procesos antes mencionados y sus posibles aplicaciones, para este trabajo de tesis se han elegido sistemas con características similares. La generación de nanopartículas de Fe (NPs-Fe) por bombardeo con iones de  $\text{He}^+$  en una matriz dieléctrica, presenta desde el punto de vista aplicado algunas ventajas respecto de estos sistemas de construcción actual basada en el paradigma *top-down*. Dado el bajo coeficiente de erosión del  $\text{He}^+$  y su rango de penetración, las NPs se generan ya embebidas en el material dieléctrico. Nuestros resultados preliminares demuestran que la matriz de pirita no impide que el oxígeno actúe sobre las NPs-Fe alterando sus propiedades magnéticas. El problema de la pasivación de la pirita, por ejemplo, utilizando moléculas orgánicas, ha sido estudiado extensamente en la industria de minería, donde se busca evitar lixiviados ácidos debido al contacto de los minerales (cuya mena principal es la pirita) con el agua. Las moléculas utilizadas en estas condiciones son bicapas de lípidos fuertemente hidrofóbicos [23]. Los requerimientos de protección a la acción del medio ambiente es de esperar que estén disminuidos, siendo claro que éste es uno de los puntos a determinar, requiriendo por tanto un paso menos en su producción. La relación entre el tamaño de las NPs-Fe y las condiciones de bombardeo y de la muestra y su estabilidad son, por supuesto, los tópicos a discernir a lo largo de este trabajo doctoral.

Una solución posible para pasivar las estructuras de hierro es aprovechar la experticia del grupo de Física de Superficies del IFIS en deposición de moléculas inorgánicas como el  $\text{AlF}_3$  sobre superficies metálicas y semiconductoras [10,11] cuyo crecimiento ha sido estudiado mediante técnicas de física de superficies, y explicado a partir de la utilización de STM y simulaciones basadas en métodos Monte Carlo

[24,25]. El  $\text{AlF}_3$  posee ventajas tales como una *gap* muy grande que asegura baja absorción de luz en un amplio rango de longitudes de onda a la hora de explorar mediante una sonda fotónica. Sin embargo, su crecimiento no es ordenado y es higroscópico.

A continuación, se detalla la organización de este trabajo de tesis. En el **Capítulo 1**, se presenta una introducción en la cual se analiza la principal bibliografía relacionada con el tema de tesis propuesto. En el **Capítulo 2**, se describen las técnicas de análisis de superficies empleadas, espectroscopia de electrones Auger (AES), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopia túnel de barrido (STM), espectroscopia túnel de barrido (STS) y microscopia de fuerza magnética (MFM). En el **Capítulo 3**, se presentan los experimentos realizados para la generación de nanopartículas de Fe en la matriz de un mineral de hierro (Pirita,  $\text{FeS}_2$ ), a partir de la reducción de  $\text{Fe}^{2+}$ , constituyente del mineral, a  $\text{Fe}^0$  mediante el bombardeo con iones de  $\text{He}^+$ , y su caracterización mediante XPS, AES y STM. En el **Capítulo 4**, mediante MFM se caracteriza las NPs-Fe producidas por irradiación iónica, oxidadas tras su exposición al aire para evaluar las posibles características magnéticas de las estructuras generadas por bombardeo iónico. En el **Capítulo 5**, se realiza un estudio del crecimiento de un material aislante,  $\text{AlF}_3$ , sobre una superficie de Cu(111) en función del recubrimiento. Por medio de simulaciones Monte Carlo se muestra que las características más relevantes del crecimiento pueden ser entendidas sobre la base de factores geométricos y cinéticos. En el **Capítulo 6**, se analizan las primeras etapas de crecimiento de películas ultradelgadas de  $\text{AlF}_3$  en superficies de pirita natural y modificada por irradiación iónica, siendo el objetivo aprovechar las ventajas del  $\text{AlF}_3$ , y conocer su capacidad pasivante para evitar la oxidación de las NPs-Fe generadas en la matriz de pirita. Finalmente, en el **Capítulo 7** se presentan las conclusiones de este trabajo de tesis.

## Referencias

- [1] Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Van Dau F.N., Petroff F., Etienne P., G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. "Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices". *Physical Review Letters*, 61, 2472, 1988.
- [2] Thompson D.A., Best J.S. "The future of magnetic data storage technology". *IBM J Res Dev*, 311-322, 2000.
- [3] Muller U. "XPS investigation of Ti-O containing diamond-like carbon films". *Thin Solid Films*, 1996.
- [4] Linsebigler A.L., Lu G. "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results". *Chemical Reviews*, 95, 735-758, 1995.
- [5] Shevell S., *Fundamental of Flight*, 2nd Ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989.
- [6] Perez, E.F., de Oliveira Neto, G., Kubota, L. T., "Bi-enzymatic amperometric biosensor for oxalate", *Sensors and Actuators B-Chemical*, 72, 80-85, 2001.
- [7] Sullivan, P. W., Farrow, R. F. C., Jones G. R., *Journal Crystal Growth*, 60, 403, 1986.
- [8] Golek F., Bauer, E. "Secondary electron emission from ionic crystals". *Surface Science*, 369-415, 1996.
- [9] Golek F., Bauer, E. "ESD from ionic crystals". *Surface Science*, 365-547, 1996.
- [10] Vergara L.I., Vidal R.A., Ferrón J., Sánchez E.A., Grizzi O. "Growth of AlF<sub>3</sub> thin films on GaAs(110). Structure and chemical stability". *Surface Science*, 482-485(Part 2):854-9, 2001.
- [11] Vergara, L.I., Vidal, R.A., Ferrón, J. "Electron induced reduction on AlF<sub>3</sub> thin films". *Applied Surface Science*, 229, 301-310, 2004.
- [12] Chen, G.S. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 17, 406, 1999.
- [13] Gierak, J., Vieu, C., Launois, H., Assayag, G., Septier, A. "Focused ion beam nanolithography on AlF<sub>3</sub> at a 10 nm scale". *Applied Physics Letters*, 70, 2049, 1997.
- [14] Facsko, S., Bobek, T., Kurz, H., Dekorsy, T., Kyrsta, S., Cremer, R. "Ion-induced formation of regular nanostructures on amorphous GaSb surfaces". *Applied Physics Letters*, 80, 130-132, 2002.
- [15] Teichert, C. "Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy". *Physics Reports*, 365, 335-432, 2002.
- [16] Leible F.M., Flipse C.F., Robinson A.W. "Structure of the Cu{100}-c(2x2)N surface: A scanning-tunneling-microscopy study". *Physical Review B*, 47, 15865-15868, 1993.
- [17] Matsumoto, Y., Tanaka, K. "Growth of Nanosize Ni Thin Films on a Modified c(2x2)-N Cu(100) Surface". *Japanese Journal of Applied Physics*, 37, L154-L157, 1998.
- [18] D'Addato, S., Binns, C., Finetti, P. "Surface extended X-ray absorption fine structure investigation of Fe islands grown on c(2x2) N/Cu(100) surface". *Surface Science*, 442, 74-80, 1999.
- [19] Mukai, K., Matsumoto, Y., Tanaka, K., Komori, F. "Self-organized structure in Co thin film growth on c(2x2)-N-Cu(100) surfaces". *Surface Science*, 450, 44-50, 2000.
- [20] Gallego, J., Grachev, S., Passeggi, M., Sacharowitz, F., Ecija, D., Miranda, R., et al. "Self-assembled magnetic nitride dots on Cu(100) surfaces". *Physical Review B*, 69, 121404, 2004.
- [21] Ohno, S., Nakatsuji, K., Komori, F. "Growth mechanism of Fe nanoisland array on Cu(001)-c(2x2)N surfaces". *Surface Science*, 523, 189-198, 2003.
- [22] Briggs, D. and Seah, M.P. "Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy". *Surface Science*, 6, 1984, 2010.
- [23] Elsetinow, A.R., Borda, M.J., Schoonen, M.A.A., Strongin, D.R. "Suppression of pyrite oxidation in acidic aqueous environments using lipids having two hydrophobic tails". *Adv Environ Res*. 7, 969-974, 2003.

- [24] Gomez, L., Ferrón, J. "A kinetically driven growth mechanism: AlF<sub>3</sub> over Cu(001)". *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49, 495305, 2014.
- [25] Moreno-López, J.C., Vidal, R.A., Passeggi, M.C.G., Ferrón, J. "STM study of the initial stages of AlF<sub>3</sub> on Cu(100)". *Physical Review B*, 81, 75420, 2010.

# **Capítulo 2**

## ***Técnicas de Caracterización. Muestras estudiadas***

---

### **Parte I: Técnicas de caracterización**

#### **2.1. Introducción**

El gran avance experimentado por la Física de Superficies a lo largo del tiempo ha sido posible gracias a dos hechos fundamentales: la posibilidad de obtener ultra alto vacío (UHV) y el desarrollo constante de nuevas técnicas experimentales sensibles a propiedades de la superficie. La comprensión completa de un problema determinado exige el análisis del mismo desde todos los puntos de vista que sean posibles. Esto significa que, para entender los fenómenos que tienen lugar en las superficies se debe estudiarlos desde una óptica global, que incluya la investigación de las propiedades estructurales, químicas y electrónicas reuniendo de esta forma los intereses de la Física y la Química. La región de la materia que debe analizar una técnica para ser considerada de superficies comprende las capas de átomos más externas de un sólido ( $\sim 10 \text{ \AA}$  de profundidad).

Las técnicas de análisis de superficies [1-4] se basan en la interacción de haces de partículas energéticas tales como átomos, electrones e iones como así también con fotones con la materia. Estas fuentes de excitación son, a su vez, capaces de inducir la emisión de este mismo tipo de partículas y/o radiación por parte de la superficie. Así, las distintas técnicas experimentales se pueden clasificar de acuerdo al tipo de partículas excitantes y detectadas.

En este trabajo de tesis se estudian dos procesos, reducción de  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^0$  en la matriz de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) mediante irradiación iónica con  $\text{He}^+$  con la consecuente formación de nanopartículas de hierro (NPs-Fe), y el crecimiento de películas delgadas de material aislante, como el fluoruro de aluminio ( $\text{AlF}_3$ ), sobre  $\text{Cu}(111)$  y  $\text{FeS}_2$ , procesos que ocurren en las primeras capas atómicas. Por ello, es necesario contar con técnicas que posean una sensibilidad adecuada para la caracterización de superficies. En nuestro trabajo combinamos la sensibilidad superficial de la Espectroscopia de Electrones Auger (AES, del inglés *Auger Electron Spectroscopy*), la Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS, del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) que brinda información acerca de la composición atómica, estructura y estados de oxidación de los elementos que forman los compuestos que están siendo examinados, y la Microscopía de Efecto Túnel (STM, del inglés *Scanning Tunneling Microscopy*) que proporciona información sobre la densidad electrónica de los estados de la superficie (DOS, del inglés *Density of States*). En este capítulo detallamos los mecanismos físicos básicos involucrados en cada técnica.

## 2.2. El Ultra Alto Vacío

Todas las técnicas de análisis de superficies empleadas requieren un ambiente de ultra alto vacío (UHV, del inglés *Ultra High Vacuum*) para minimizar la interacción de las superficies estudiadas con materiales externos. Un tiempo de medición razonable es de alrededor de  $10^4$  segundos, si durante ese tiempo se desea evitar que sobre la superficie se deposite más de la centésima parte de una monocapa, se requiere una presión de  $4 \times 10^{-12}$  mbar. Dado que la mayoría de las moléculas del gas residual son inocuas para la superficie, una presión de  $10^{-10}$  mbar es suficiente para la mayoría de los experimentos. La densidad de moléculas en el seno de la cámara a esta presión es  $10^6 \text{ cm}^{-3}$  y sus caminos libres medios en torno a  $10^6$  m. Debido al elevado camino libre medio, existe una alta probabilidad que las moléculas no interactúen entre sí en el seno de la cámara, sino que reboten en las paredes de la misma. Por lo tanto, las paredes determinarán las propiedades de la fase gaseosa en la cámara, debido a que alojan, en forma de adsorbato, la extensa mayoría de las moléculas de gases presente.

### 2.2.1. Materiales y procedimientos

El hecho de que la presión del sistema esté controlada por la desorción de moléculas desde las paredes de la cámara tiene importantes consecuencias: si parte de la superficie de la cámara se calienta, una enorme cantidad de moléculas se desorberán dando lugar a un aumento de presión. Mantener la condición de UHV durante el calentamiento de alguna parte de la cámara requiere un cuidadoso desgasado de la misma en las etapas iniciales de la evacuación de la cámara. El cubrimiento natural de gases de superficies expuestas al aire, en particular el de agua, disminuye solamente si la totalidad de la cámara es horneada, manteniendo la presión a  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$  mbar, a temperaturas de entre 150 – 250 °C. Los materiales de construcción de la cámara y todos los elementos en su interior deben soportar estas temperaturas y tener presiones de vapor suficientemente bajas. Materiales que no son aptos para el trabajo en UHV comprenden goma, plásticos incluyendo el Teflón (por su contenido de Flúor), soldaduras conteniendo cadmio y materiales porosos que tienden a liberar gases constantemente, proceso a veces conocido como “fuga virtual”. El acero inoxidable 316 es el material utilizado por excelencia para la mayor parte de las piezas de la cámara de UHV, mientras que el cobre se emplea para los sellos de las bridas. Aquellos elementos que requieran ser sometidos a elevadas temperaturas son de tungsteno, como el caso de filamentos de iluminación y calentamiento, o bien de molibdeno, niobio o tantalio para portamuestras. Las aleaciones de magnesio/aluminio se usan en aquellas partes del equipo donde se requiere bajo peso. Materiales aislantes adecuados son las cerámicas sinterizadas impermeables hechas de  $Al_2O_3$  para una buena conducción térmica, combinada con aislación eléctrica, y cerámicas maquinables tales como la Macor. Un buen material flexible para aislación eléctrica es el Kapton, que soporta calentamiento en vacío hasta 250 °C.

La condición de UHV se logra usualmente realizando etapas consecutivas de bombeo, inicialmente con bombas mecánicas de gran caudal de extracción para luego seguir con bombas intermedias que operan en un amplio rango de presiones tales como bombas de adsorción, bombas difusoras de aceite, o bombas turbomoleculares. Finalmente, la última etapa de bombeo y el mantenimiento se logran mediante bombas iónicas.

### 2.3. Microscopias

La invención de la microscopía de efecto túnel permitió el desarrollo de las llamadas Microscopías de Campo Cercano (SPM, del inglés *Scanning Probe Microscopy*). Así surgieron, entre otros, el Microscopio de Fuerzas (SFM, del inglés *Scanning Force Microscopy*) destacándose el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, del inglés *Atomic Force Microscopy*) y el Microscopio de Fuerzas Magnéticas (MFM, del inglés *Magnetic Force Microscopy*) como una variante del primero para aprovechar todo el potencial de esta

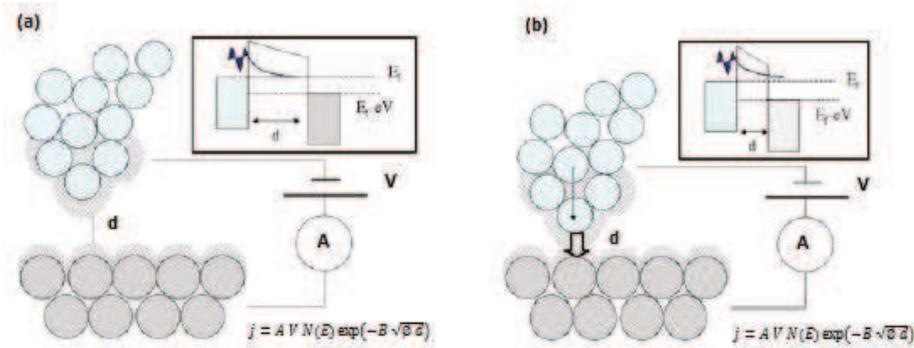
técnica en el campo del magnetismo [5,6]. A continuación se describirán los fundamentos principales de las técnicas utilizadas en esta tesis, el STM y el MFM.

### 2.3.1. Microscopio de efecto túnel (STM)

El desarrollo del STM tuvo un anticipo en 1971 a partir de los trabajos de Russel Young y colaboradores en el *National Bureau of Standards*, con la invención del llamado *topografiner* [7]. Este nuevo tipo de microscopio, consistía en una punta de emisión de campo unida a un trípode de piezoeléctricos, que permitían hacer un contorno tridimensional de la superficie, con una resolución vertical y horizontal de unos 3 y 400 nm, respectivamente. Sin embargo, no fue sino hasta principio de 1980 en los laboratorios de Investigación de IBM en Suiza, cuando G. Binnig y H. Rohrer inventaron y desarrollaron un microscopio que sustituye el fundamento físico del *topografiner* (emisión campo) por la corriente túnel que circula entre dos electrodos, creando así el Microscopio de Efecto Túnel con una resolución vertical de 0.01 nm y horizontal de 0.1 nm. Las primeras medidas de corriente túnel fueron adquiridas en marzo de 1981 e imágenes túnel en 1982 donde observaron por primera vez las superficies (110) de  $\text{CaIrSn}_4$  y Au [5]. Esta técnica se basa en la propiedad cuántica conocida desde principios del siglo XX como *efecto túnel*, de ahí su nombre. Proceso por el cual una partícula es capaz de atravesar una barrera de potencial cuya altura es mayor a su propia energía, y por tanto se trata de un proceso imposible dentro de las leyes de la mecánica clásica. Por este fenómeno, un electrón que se encuentra en la superficie de un material, atrapado en un pozo de potencial, presenta una probabilidad no nula de escapar de la superficie. Por lo tanto, si acercamos una punta metálica a otra superficie metálica que queremos observar, cuando ambos estén muy cerca, aproximadamente  $10 \text{ \AA}$ , los electrones de la punta tendrán una probabilidad pequeña, distinta de cero, de saltar desde la punta a la muestra a través del vacío. La probabilidad de que este fenómeno ocurra se puede calcular analíticamente y la expresión para la corriente de electrones que genera es:

$$j = A V N(E) \exp(-B \sqrt{\phi d}) \quad (2.1)$$

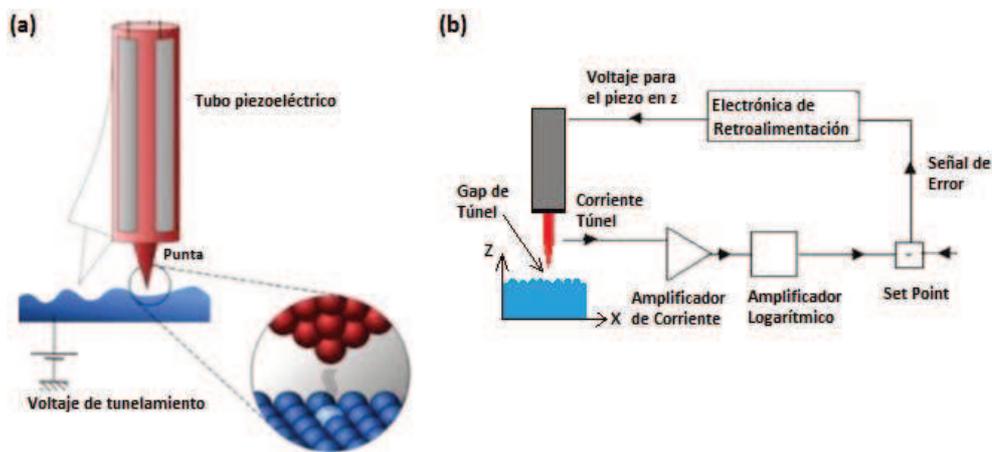
En la ecuación anterior la corriente túnel,  $j$ , depende de manera exponencial con la distancia,  $d$ , entre la punta y la muestra. Depende también del potencial aplicado,  $V$ , entre ambos electrodos, ya que éste reduce la barrera entre ambos, de la densidad de estados ocupados y desocupados en punta y muestra,  $N(E)$  y del material que estemos estudiando, mediante su función trabajo,  $\phi$ . Un esquema de este proceso se presenta en la Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Esquema de funcionamiento de un STM. En el recuadro se representa el diagrama de energías correspondiente. (a) La punta está muy alejada de la muestra y por lo tanto no circula corriente. (b) El solapamiento de las nubes electrónicas hace que la función de onda de los electrones de la punta pueda atravesar la barrera de potencial y circule una pequeña corriente de efecto túnel entre la punta y muestra.

Básicamente, el principio de esta microscopía es muy simple: consiste en acercar con mucha precisión una punta metálica a una muestra conductora o semiconductor a una distancia del orden de 10 Å, y medir una magnitud física, la corriente túnel ( $I_{\text{túnel}}$ ) que circula entre punta y muestra, fuertemente dependiente de la distancia entre ambas. Esta corriente se mide en la punta, la cual va montada sobre un conjunto de tubos piezoeléctricos que permiten moverla para explorar la superficie. Un bucle de realimentación toma esta corriente medida y la compara con una previamente seleccionada generando un voltaje proporcional a la diferencia que encuentra, el cual es aplicado al piezoeléctrico que gobierna la altura punta-muestra. La potencia del STM radica es su habilidad para resolver los estados electrónicos de la superficie tanto espacial como energéticamente [8-10]. Para metales, los estados electrónicos siguen de forma uniforme las posiciones de los átomos y por lo tanto el STM nos proporciona una visión topográfica de la superficie. Para los semiconductores, los estados electrónicos a menudo reflejan detalles no topográficos de la superficie. En este caso, la interpretación de las imágenes de corriente túnel no es trivial. La corriente túnel está determinada por el solapamiento de las funciones de onda de la punta y la muestra, y su dependencia exponencial con la distancia viene dada por el decaimiento de las funciones de onda en el interior de la barrera. Debido a esta dependencia solo los átomos del extremo de la punta contribuyen de forma significativa a la corriente túnel total.

Esta técnica hace posible observar el arreglo individual de átomos en espacio real e investiga propiedades físicas y químicas relacionadas al comportamiento de los electrones de la superficie. En la Figura 2.2 se muestra un esquema del mecanismo de un STM.



**Figura 2.2:** (a) Modo de medición a corriente constante para una superficie con densidad de estados homogéneos. (b) Circuito del lazo de retroalimentación.

Usualmente, la punta barre la superficie a un voltaje fijo y un mecanismo de retroalimentación (Figura 2.2 (b)) controla el movimiento vertical de la punta para que la corriente se mantenga constante. De esta manera, el movimiento de la punta sigue el contorno del solapamiento de las funciones de onda, que se puede interpretar como el relieve de la densidad de electrones locales de la superficie. Dependiendo de la polaridad del potencial aplicado, los electrones podrían pasar desde la punta a la superficie (o viceversa) Figura 2.3, midiendo estados desocupados y ocupados de la muestra, respectivamente, para generar imágenes en los cuales sólo contribuyan electrones en algunos estados electrónicos.

En materiales conductores, donde no existe una fuerte diferencia entre la distribución de estados ocupados o desocupados, no se espera que las imágenes con potencial positivo o negativo cambien apreciablemente. Sin embargo, en superficies semiconductoras donde se producen fuertes cambios en las densidades electrónicas locales cuando la superficie se reconstruye, se espera observar cambios en las imágenes que censan distintos estados electrónicos. Por otro lado, en general los aislantes no podrán ser observados por medio del STM, puesto que los electrones que participan en la corriente túnel tendrían un nivel de energía prohibido para pasar del aislante a la punta, debido al *band gap* de energía propio de estos materiales. Sólo en el caso de aquellos materiales aislantes muy delgados (pocas monocapas) crecidos en superficies conductoras o semiconductoras se podrán tomar imágenes aplicando potenciales muy grandes, como el caso de caracterización de  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(100)$  llevado a cabo en nuestro grupo [11].

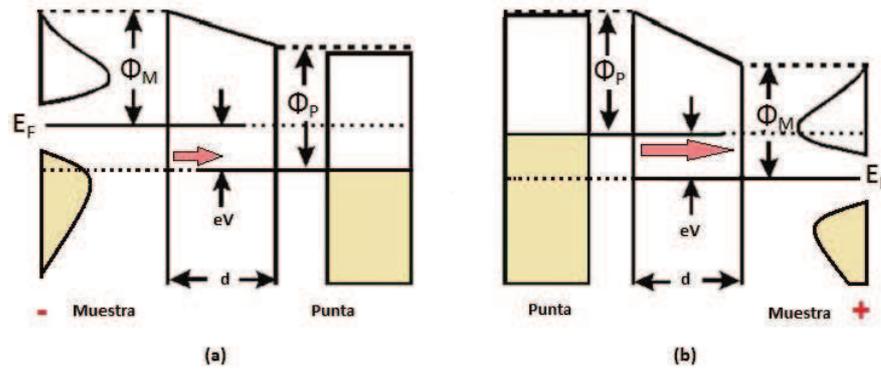
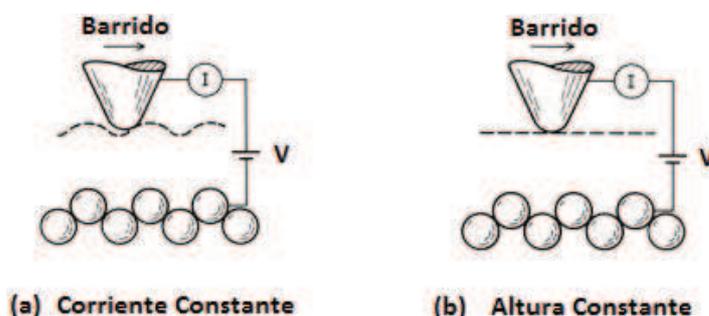


Figura 2.3: Esquema de transmisión túnel para (a) estados ocupados y (b) desocupados de la muestra.

### 2.3.1.1. Modos de operación del STM

Existen dos formas de operar un microscopio de efecto túnel. El primero y la más utilizada es el modo **corriente constante** que implica trabajar con una corriente túnel constante que se logra mediante un lazo de retroalimentación que ajusta la altura de la punta o de la muestra verticalmente, de tal manera que la corriente entre ambas se mantenga constante (Figura 2.4 (a)). Una imagen topográfica de la superficie se genera al graficar el desplazamiento de la punta o de la muestra en la dirección  $z$  (altura) mientras se barren las coordenadas superficiales  $(x, y)$ . Como la corriente es proporcional a la densidad de estados electrónicos local, la punta sigue el contorno de una densidad de estados constante a lo largo del escaneo. Traducido a distancias entre átomos, para una superficie con densidad de estados uniformes, la distancia entre átomos de la punta y átomos de la superficie se mantendría constante, de esta forma la imagen correspondería a la topografía de la superficie. No obstante, hay superficies cuya densidad de estados local no es constante ni regular, por lo cual la imagen obtenida no se podría interpretar directamente como una imagen topográfica de la superficie sino como la contribución de la topografía y de los estados electrónicos.

El otro modo de operar es el de **altura constante**, como su nombre lo indica lo que se mantiene ahora constante es la posición de la punta en la dirección  $Z$  de forma que lo que se registra son las variaciones de corriente túnel según va variando la distancia entre la punta y la muestra (Figura 2.4 (b)). Este modo se caracteriza por una velocidad de barrido mucho mayor que la primera, y se suele utilizar para observar zonas de la superficie atómicamente planas, de lo contrario la punta al pasar por un relieve en la superficie, se chocaría. La ventaja de este modo de operación está en poder hacer barridos más rápidos ya que no se encuentra el sistema de retroalimentación activo. Es muy utilizado al momento de adquirir imágenes con resolución atómica, las cuales implican barrer áreas muy pequeñas aproximadamente de  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$  en la mayoría de los casos.

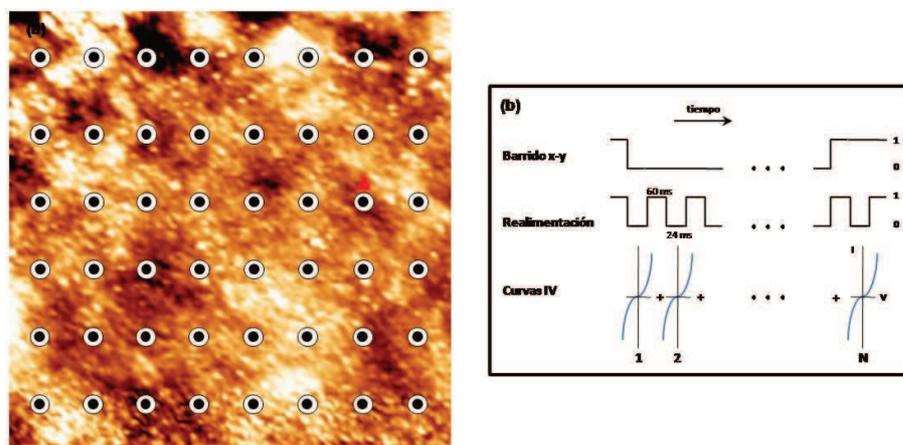


**Figura 2.4:** Modos de medida en un STM. (a) Corriente constante, (b) Altura constante.

Otro modo de operación del STM, es la Espectroscopia de Efecto Túnel (STS, del inglés *Scanning Tunneling Spectroscopy*), en este modo el barrido lateral de la punta se detiene en una determinada posición, se desconecta el bucle de retroalimentación y se mide la corriente túnel mientras se varía el voltaje que se le aplica a la muestra entre dos valores determinados. A continuación se vuelve a activar el bucle de retroalimentación y se continúa con el barrido lateral en el modo de corriente constante, obteniéndose una imagen topográfica y una curva  $I$  vs.  $V$  en una posición  $(x,y)$  determinada. Generalmente en los experimentos de STS se toman varias curvas  $I$ - $V$  en una serie de puntos prefijados sobre la zona de barrido, que será explicado con más detalles en el capítulo 3. Esto permite estudiar simultáneamente distintas zonas de la imagen y promediar un gran número de curvas dentro de cada zona. Esta adquisición se conoce como espectroscopia túnel por mapeo de corriente (CITS, del inglés *Current Imaging Tunneling Spectroscopy*).

**Curvas I-V:** Contiene información similar a un experimento de fotoemisión inversa y directa, pero sobre un “punto” determinado de una superficie y con toda la estructura “indeseada” debida a la punta. Si se mantiene la distancia punta-muestra constante y se aplica un voltaje variable se podrán inyectar electrones en los estados vacíos ( $V > 0$ , Fotoemisión Inversa) o bien sacarlos de los estados ocupados ( $V < 0$ , Fotoemisión Directa). La mayor parte de los resultados presentados en esta tesis se han tomado usando una red de  $8 \times 6$  puntos regularmente espaciados (ver Figura 2.5) en cada uno de los cuales se miden varias curvas  $I$ - $V$  con 128 puntos cada una. El espectro se adquiere en un barrido rápido de polarización de la muestra mientras se desconecta, durante unos milisegundos, el circuito de retroalimentación *feedback*. De este modo la distancia punta-muestra se mantiene constante mientras se barre de voltaje positivo a negativo (pasando por el cero) de manera continua. Para reducir el ruido se promedia cada curva individual unas 50-90 veces sobre el mismo punto. Entre cada una de estas medidas se conecta el *feedback*, durante unos milisegundos, para corregir posibles alteraciones en la distancia de la unión túnel. Con este procedimiento se pueden explorar las propiedades electrónicas específicas de ciertas posiciones de la superficie seleccionando los puntos de interés donde se haya tomado una curva  $I$ - $V$ . Además, derivando

las curvas IV es posible obtener información acerca de la densidad de estados local (LDOS, del inglés *Local Density Of State*).

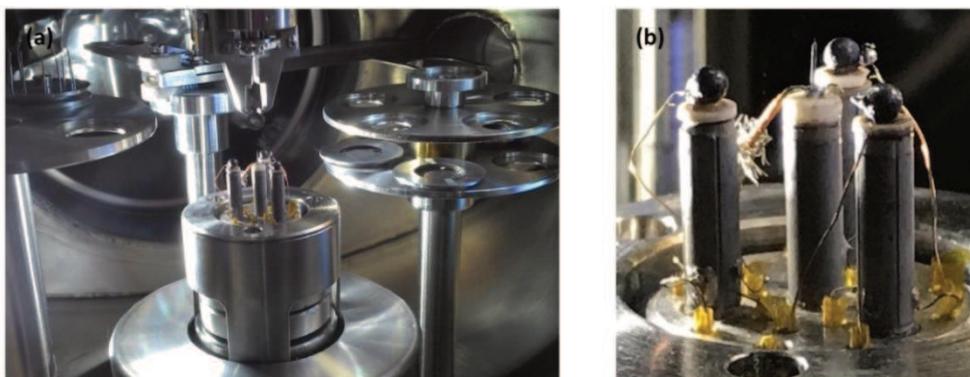


**Figura 2.5:** (a) Imagen de STM de FeS<sub>2</sub> 200nm × 200nm marcada con puntos donde se realizan las CITS, (b) Esquema de funcionamiento punta-muestra al momento de adquirir cada I-V. Descripción: Simultáneamente a la toma de la imagen STM de topografía, la punta se va deteniendo en los puntos marcados de la matriz 8 × 6 donde se desconecta el *feedback* durante 24 ms para variar la polarización de la muestra, al tiempo que se mide la variación de corriente. Seguidamente se estabiliza la distancia punta-muestra durante 60 ms sobre la misma posición y se repite de nuevo la misma medida. Este proceso se realiza de 50 a 90 veces en cada punto promediando la señal para reducir el ruido. En cada punto se invierte de 4 a 7 s. Adquirida a  $V_T=0.5$  V y  $I_T=0.2$  nA y un rango de voltaje de -1V a 1 V para adquirir las curvas I-V.

### 2.3.1.2. Sistema experimental

El microscopio utilizado a lo largo de este trabajo doctoral es un STM tipo *Beetle* [12]. En la Figura 2.6 se muestran fotos del STM montado en la cámara principal en condiciones de UHV. El cabezal consta de 4 tubos cilíndricos de material piezoeléctrico fijados a la base del microscopio por uno de sus extremos. Los tres cilindros exteriores ubicados en una configuración triangular, Figura 2.6 (b), cumplen la función de realizar el barrido X-Y durante la adquisición de imágenes, así como también para aproximar, por rotación, la muestra a unos pocos nanómetros de la punta metálica. Poseen un diámetro externo de 3.2 mm y una altura de 11 mm, con ambas caras (interna y externa) recubiertas de una película metálica. Llevan adheridas en el extremo superior esferas metálicas sobre las que se apoya la muestra, a través de las mismas, se aplica el voltaje necesario para generar una diferencia de potencial entre la punta y la muestra (voltaje *Bias*). El cuarto piezoeléctrico, localizado en el centro, lleva adherido una cerámica en su extremo superior a través del cual pasa un tubo de acero inoxidable de 0.38 mm de diámetro interno, donde va ubicada la punta del STM, y cumple la función de realizar el barrido Z durante la adquisición de imágenes. Está formado por un cilindro con un electrodo interior y uno exterior, que al aplicarle una diferencia de potencial produce una contracción o dilatación del material, logrando movimiento de la punta en la dirección normal a la superficie (dirección z). Además, los 3 piezoeléctricos exteriores tienen

su cara exterior particionada en cuatro sectores longitudinales (+X,-X,+Y,-Y) cada uno de los cuales posee un electrodo de contacto. La cara interior posee sólo un electrodo de contacto referenciado a tierra. Aplicando un voltaje anti-simétrico entre los pares opuestos de electrodos exteriores se comba el tubo originando el movimiento de la muestra en el plano X-Y de la superficie.



**Figura 2.6:** Fotografías del microscopio de efecto túnel, (a) dentro de la cámara principal en condiciones de UHV y (b) cabezal del STM fuera de la cámara principal.

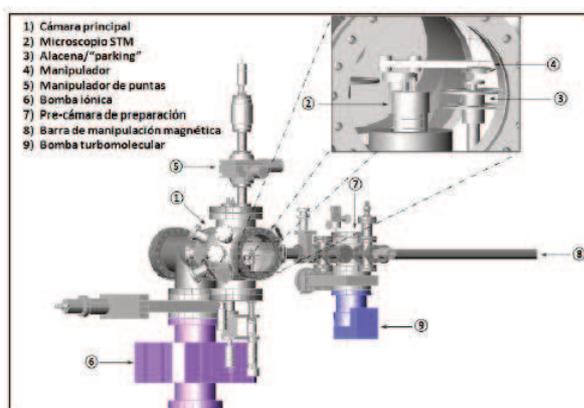
Para amplificar la corriente túnel ( $I_T$ ) se hace pasar esta señal a través de un convertidor I/V donde la misma se convierte y amplifica, para que finalmente circule a través de un bucle de retroalimentación donde se compara con el valor prefijado. El bucle envía una señal proporcional a la diferencia entre el valor medido y el valor prefijado a la unidad de control del piezoeléctrico central, que mueve la punta en dirección “z” haciendo tender la corriente medida al valor prefijado. Una vez estabilizada la distancia punta-muestra se inicia el barrido lateral. La unidad de control, siguiendo las órdenes que le llegan del ordenador, mueve la punta en el plano X-Y a lo largo de líneas paralelas adyacentes hasta cubrir una región cuadrada de la muestra. El bucle de realimentación se encarga de mantener la  $I_T$  constante en todo momento y los desplazamientos de la punta a lo largo del eje z se registran en el ordenador en función de la posición en el plano X-Y.

Para aislar el STM de vibraciones mecánicas externas durante las mediciones experimentales, la plataforma principal (que sujeta todo el sistema experimental) es soportada por seis bases de silicona, y a su vez todo este conjunto está montado sobre cuatro patas neumáticas, además para minimizar el ingreso de ruidos eléctricos y/o mecánicos durante la adquisición de imágenes se desconectan todos los cables y conexiones del equipo (exceptuando las conexiones del STM y el cable de alimentación de la bomba iónica). Para adquirir y analizar los datos presentados en este trabajo, se utilizó el programa de libre acceso WSxM [13]. Una fotografía y la proyección isométrica del sistema “STM-UHV”, se muestra en las Figuras 2.7 y 2.8, respectivamente.



**Figura 2.7:** Fotografía del sistema experimental "STM-UHV" instalado en el Laboratorio de Física de Superficie e Interface del IFIS Litoral, Santa Fe, Argentina.

En la Figura 2.8, se indican los principales componentes del sistema. La cámara principal (número 1), equipada con un microscopio de efecto túnel del tipo *Beetle* [12] (número 2), una alacena/*parking* (número 3) donde se pueden posicionar hasta 10 porta-muestras y porta-puntas, un manipulador (número 4) por medio del cual es posible mover los porta-muestras, o porta-puntas, desde la alacena/*parking* hacia el microscopio o el sistema de calentamiento de puntas. Posee un manipulador de puntas (número 5) por medio del cual se cambian las puntas del microscopio sin romper las condiciones de UHV, una bomba iónica THERMIONICS modelo NP-200-DE (número 6), con la cual se alcanza una presión base de  $1 \times 10^{-10}$  mbar. La cámara principal además está equipada con una bomba sublimadora de titanio, el sistema de calentamiento de puntas por bombardeo electrónico, un manómetro de ionización, una segunda alacena de 4 plazas, válvulas y otros elementos no mostrados en el diagrama.



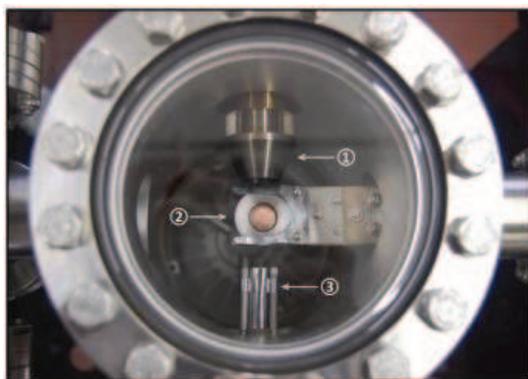
**Figura 2.8:** Proyección isométrica del sistema experimental, donde se enumeran las partes más relevantes del equipo.

La cámara de preparación (número 7) es el lugar donde se limpian las muestras mediante ciclos de bombardeo iónico y calentamiento, y donde se realizan evaporaciones. Las muestras pueden ser

trasladadas entre la cámara principal y la pre-cámara usando la barra de manipulación magnética (número 8). El vacío en la pre-cámara se realiza mediante una bomba turbomolecular PFEIFFER modelo TC-600 conectada en serie con una bomba rotatoria ALCATEL modelo 2012A (no mostrada en la figura), lo cual permite alcanzar una presión base de  $1 \times 10^{-8}$  mbar. Además de los elementos mencionados, esta pre-cámara cuenta con un sistema de calentamiento de muestra, evaporadores, válvulas, manómetro de ionización y un cañón de iones PHYSICAL ELECTRONICS modelo 20-115.

Nuestro sistema de preparación de muestras se encuentra ubicado en la pre-cámara de preparación del equipo, consiste de un cañón de iones y un calentador de muestras, indicados con los números 1 y 3 en la Figura 2.9. En esta imagen se puede apreciar una muestra de un monocristal de cobre sostenida en la punta de la barra de manipulación magnética (número 8 en la Figura 2.8) la cual permite colocar la muestra en posición de bombardeo y/o calentamiento, o en posición de deposición frente del evaporador.

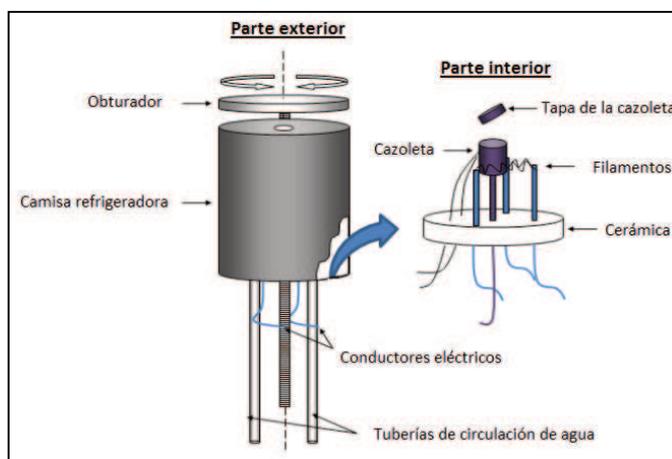
El **cañón de iones** consta de una cámara de ionización, un sistema de aceleración y uno de enfoque. En la cámara de ionización, un filamento caliente emite electrones por emisión termoiónica, los cuales son acelerados hacia una grilla polarizada positivamente. En su trayectoria hacia la grilla los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



**Figura 2.9:** Fotografía del sistema de bombardeo y calentamiento de muestra. (1) Cañón de iones, (2) porta-muestra con un monocristal de cobre en su interior y (3) calentador de muestras.

El **calentador** de muestras consiste de un filamento de tungsteno toriado (W-Th) de 0.125 mm de diámetro, a través del cual se suele hacer circular una corriente de 2.5 a 3 A dependiendo de la muestra a preparar. La temperatura es medida por dos termocuplas de Chromel-Alumel, en contacto directo con el porta-muestra y que permite medir con precisión la temperatura en la muestra.

El **evaporador de fluoruro de aluminio (AlF<sub>3</sub>)** se encuentra ubicado entre la cámara principal y la pre-cámara de preparación de muestras. En la Figura 2.10, se muestra un esquema del evaporador usado en los experimentos presentados en este trabajo doctoral. La parte exterior del evaporador está formado por dos tubos por donde entra y sale agua de la camisa de refrigeración, lo cual permite que no se caliente innecesariamente la parte exterior del evaporador y sus alrededores. El evaporador también está equipado con un *shuttle* u obturador, para controlar con una mayor precisión la cantidad de material depositado sobre la muestra, bloqueando o desbloqueando el paso del material a evaporar. Las tuberías, el manipulador, el obturador y la camisa refrigeradora se construyeron en acero inoxidable del tipo 316L. La parte interior del evaporador, que va ubicado dentro de la camisa refrigeradora, está formada por una cerámica que sirve como soporte de las conexiones eléctricas del evaporador. Sobre ella van montados 4 pines de W de 1.0 mm de diámetro, tres de ellos sirven de soporte para dos filamentos hechos con alambre de W de 0.127 mm de diámetro. El pin restante sirve de soporte de la cazoleta de evaporación donde se coloca el material que se desea evaporar (AlF<sub>3</sub> en este caso). Este pin también es usado para aplicar alta tensión a la cazoleta, de forma tal que se puedan alcanzar mayores temperaturas por bombardeo electrónico. La cazoleta lleva soldada una termocupla tipo K, la cual permite saber con precisión la temperatura a la cual está sometida el material a evaporar.



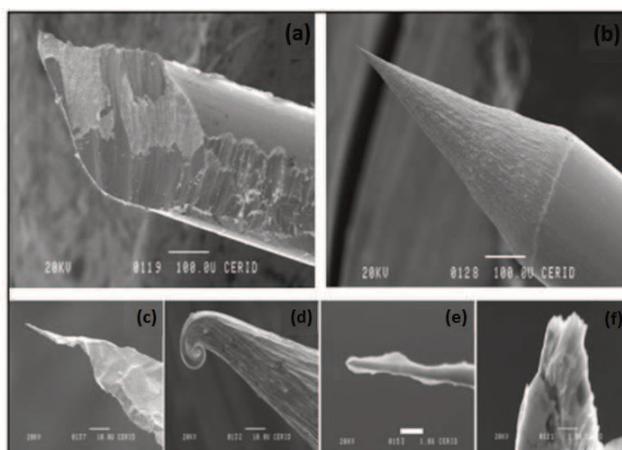
**Figura 2.10:** Esquema del evaporador instalado en nuestro sistema experimental.

Durante el funcionamiento del evaporador se hace circular agua por el circuito de refrigeración y simultáneamente se enciende uno de los dos filamentos disponibles, haciéndole circular una corriente de 2.3 A, mientras que la cazoleta es puesta a unos +300 V aproximadamente, de manera tal que los electrones emitidos termoiómicamente por los filamentos sean acelerados hacia ella, para aumentar su temperatura por bombardeo electrónico y lograr la temperatura necesaria para sublimar el material que se encuentra en su interior. Durante las evaporaciones de AlF<sub>3</sub> desarrolladas en esta memoria, una vez

alcanzada una temperatura de 775 - 825 K, dependiendo de la velocidad de evaporación deseada, se deja termalizar el evaporador alrededor de 5 minutos de manera tal de estabilizar el flujo de material evaporado. Una vez el evaporador estabilizado, se coloca la muestra en la posición de evaporación y se abre el obturador para empezar la deposición. Finalmente, una vez transcurrido el tiempo de evaporación, se cierra el obturador y se aleja la muestra de la posición de evaporación para evitar evaporaciones no deseadas, y/o deposición de impurezas provenientes del evaporador. Es importante mencionar, que para poder mantener las condiciones de limpieza y poder realizar deposiciones en el orden de las monocapas, es necesario que el evaporador y sus alrededores hayan sido correctamente “degasados”, antes de realizar cualquier tipo de deposición, para evitar así la deposición de impurezas no deseadas sobre la muestra.

### 2.3.1.3. Preparación de puntas

Dependiendo del experimento que se quiera realizar se suelen usar puntas de distintos materiales, cada una de las cuales se prepara de una forma particular. Durante los experimentos realizados en este trabajo de tesis, se usaron puntas de Tungsteno (W) preparadas electroquímicamente y posteriormente bombardeadas con iones de  $\text{Ar}^+$ . En la Figura 2.11, se muestra una serie de micrográficas de puntas STM obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*), donde, en la Figura 2.11 (a) se puede ver una punta característica de Pt-Ir cortada con tijera y en la (b) una punta de W preparada electroquímicamente. Además, se observan imágenes de puntas con algunos de los defectos más comúnmente encontrados, (c) formas muy irregulares que inducen vibraciones durante las mediciones STM, (d) chocadas, (e) recubiertas con capas de óxidos y/o contaminantes que disminuyen la corriente túnel y (f) dentadas (con múltiples puntas).



**Figura 2.11:** Puntas que se suelen utilizar en STM: (a) de Pt-Ir cortada con tijera y (b) preparada electroquímicamente. Puntas con defectos típicos que suelen dificultar la obtención de buenas imágenes STM: (c) con formas irregulares, (d) chocada, (e) con capas gruesas de óxidos o contaminantes, (f) dentadas.

**Puntas de W:** Las puntas de W, a diferencia de las de Pt-Ir, no son preparadas mediante un corte con tijera debido a la dureza del material y a que suele astillarse luego de un corte mecánico. Uno de los grandes problemas que presentan, es que suelen contaminarse durante el procedimiento electroquímico. Los contaminantes típicos son:  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ , hidrocarburos, residuos de solución (KOH o NaOH), y óxido de tungsteno  $WO_3$  [14]. Esos óxidos y contaminantes causan corrientes inestables, lo cual puede originar choques entre la punta y la muestra con el subsecuente daño de la misma. Para el ataque electroquímico de las puntas, se usó una solución 2 M de KOH como electrolito, donde se introduce una punta y un anillo, ambos de alambre de W de 0.25 mm de diámetro, a los cuales se les aplica una diferencia de potencial de 5 - 15 V de corriente alterna. Durante el ataque químico la corriente va disminuyendo con el tiempo debido a que la resistencia de la celda aumenta cuando el área del alambre en contacto con el electrolito va disminuyendo [14]. Eventualmente, el alambre de W se rompe, después de lo cual la punta se enjuaga con agua destilada y etanol, para posteriormente ser introducida en la cámara de preparación. Diversos autores han propuesto variados métodos para remover los óxidos y contaminantes de las puntas de W, sin embargo el elegido a lo largo de este trabajo ha sido *sputtering* con iones de  $Ar^+$  en condiciones de UHV.

Diversos autores han explicado el afilado de las puntas por bombardeo iónico a partir de un mecanismo de formación de cuello en la punta y posterior decapitación [14], mejor conocido como mecanismo de decapitación de Schiller [15]. En este mecanismo, se define el cuello como la zona donde ocurre un mayor desgaste en la punta debido al *sputtering*, Figura 2.12 (a), y la decapitación de la misma como el momento a partir del cual el extremo de la punta se desprende debido a la excesiva pérdida de material ocurrido en el cuello de la misma, Figura 2.12 (c). De acuerdo a Schiller *et al* [15], la formación del cuello sucede debido a un *sputtering* preferencial a cierta distancia de la punta, este proceso sigue hasta que ocurre la decapitación. De continuar con el bombardeo, se produce la formación de un nuevo cuello en la punta, por lo cual para preparar una buena punta se debe detener el *sputtering* justo antes de que se forme el nuevo cuello. Evidentemente esto no puede ser controlado, por lo cual este proceso aleatoriamente produce buenas puntas sin cuello y otras, presumiblemente malas con cuello.



**Figura 2.12:** Esquema representativo del proceso de formación de cuello y decapitación de una punta por bombardeo iónico. (a) Etapa de formación del cuello, (b) etapa final antes de la decapitación, (c) decapitación.

### 2.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica es parte de una familia de instrumentos denominados Microscopías de Campo Cercano. El factor común en este tipo de técnica es el uso de una sonda extremadamente fina que escanea la superficie de interés en donde la interacción entre la punta y la muestra es utilizada para obtener imágenes de la muestra con alta resolución [16]. Las ventajas del AFM sobre la microscopía electrónica radica en su versatilidad, siendo capaz de tomar medidas en aire o en líquidos más que en ultra alto vacío, permitiendo estudiar muestras no conductoras, poliméricas y biológicas en su estado nativo.

En el caso del AFM, una sonda interactúa con la superficie detectando las fuerzas repulsivas o atractivas que existen entre la punta y la muestra. Esta técnica es capaz de producir imágenes topográficas de la superficie en tres dimensiones y con alta resolución vertical. El esquema básico de un AFM se muestra en la Figura 2.13, la sonda aguda, adosada al extremo de un *cantilever* flexible, barre una superficie montada sobre un material piezoeléctrico el cual controla su posición en el espacio. El movimiento del *cantilever* es recogido mediante un láser altamente enfocado en la superficie pulida de éste y conectado a una computadora. El movimiento del haz del láser es registrado por un detector sensible a la posición (fotodiodo). Una pequeña deflexión del *cantilever* causada por la interacción punta-muestra debido a cambios en las propiedades de fricción, viscoelasticidad, propiedades magnéticas y/o eléctricas, etc., inclinará el haz reflejado y cambiará la posición del mismo sobre el fotodetector. En particular, nuestro microscopio está capacitado para trabajar con fuerzas eléctricas y magnéticas.

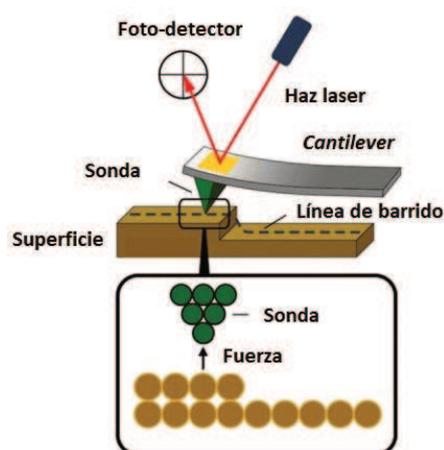


Figura 2.13: Figura esquemática representando las partes básicas de un AFM.

El principio básico de trabajo del AFM es muy simple, se barre de manera automática la superficie mediante un mecanismo de retroalimentación que permite que el piezoeléctrico mantenga la punta

interaccionando con la superficie a fuerza constante (de esta manera se obtiene información de altura), o a altura constante (para obtener información de fuerza) respecto de la superficie de la muestra. A continuación se describirán los diferentes modos de medidas.

### 2.3.2.1. Modos de operación del AFM

Los modos de trabajo más comunes en AFM son tres: **Modo Contacto**: Donde la punta barre la muestra en contacto cercano con la superficie. Posee la ventaja de tener alta velocidad de barrido, permite obtener imágenes con resolución atómica. Las desventajas se relacionan con las fuerzas laterales generadas, las cuales pueden distorsionar las características de la superficie. Además en caso de poseer muestras blandas, las mismas pueden ser dañadas por la combinación de elevadas fuerzas laterales y normales a la superficie. **Modo No-contacto**: Donde la punta se sitúa 50 - 150 Å por encima de la superficie de la muestra. Se utiliza en situaciones en las que el contacto con la punta podría alterar la muestra. En éste caso se detectan las fuerzas atractivas de Van der Waals entre la punta y la superficie de la muestra. Se obtiene por este método menor resolución lateral, estando limitada por la separación punta-muestra. Es apropiado para estudiar muestras muy hidrofóbicas, donde la capa adsorbida es mínima. **Modo Contacto Intermitente o modo tapping**: Es la herramienta más avanzada en AFM, permite una alta resolución en imágenes topográficas de superficies de muestras que pueden dañarse con facilidad. No presenta problemas asociados a fricción, adhesión, fuerzas electrostáticas, etc. Durante el contacto intermitente de la punta con la superficie, la oscilación del *cantilever* se ve reducida debido a la pérdida de energía causada por el propio contacto. La reducción de la amplitud de oscilación se utiliza para identificar y medir las características superficiales. Este modo de medición tiene la ventaja de presentar una mayor resolución lateral, menor fuerza de interacción y por lo tanto, menor daño sobre las muestras blandas [17].

### 2.3.2.2. Sistema experimental

Durante este trabajo de tesis se empleó un equipo electrónico comercial de Nanotec Electrónica SL perteneciente al LASUI (IFIS-Litoral) operando en modo *tapping* a presión atmosférica y temperatura ambiente. La adquisición y el procesamiento de las imágenes se realizaron empleando el software de uso libre WSxM 5.0 [13]. Este sistema SPM permite trabajar con las técnicas AFM, STM, KPFM (microscopía de fuerza por sonda Kelvin) y MFM (microscopía de fuerza magnética), todas en condiciones atmosféricas. En la Figura 2.14 se observa el equipo montado en una mesa anti-vibratorio sostenido mediante sogas de alpinismo, una mesada de mármol montada sobre siliconas donde se ubica el. A continuación se describe

brevemente la técnica de MFM utilizada en este trabajo doctoral, cuyos resultados son presentados en el Capítulo 4 con mayor detalle.



**Figura 2.14:** Fotografía del equipo SPM perteneciente al LASUI (IFIS-Litoral), a la izquierda se observa el SPM sobre la mesada de mármol sostenido por el sistema anti-vibratorio. A la derecha, la electrónica que maneja el equipo denominado módulo Dulcinea de Nanotec Electrónica SL.

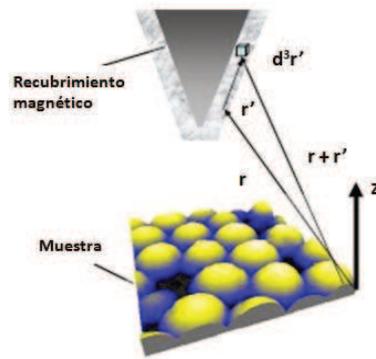
### 2.3.3. Microscopía de Fuerza Magnética (MFM)

Estos microscopios están basados en la interacción entre dos materiales magnéticos y utilizan el mayor rango de estas fuerzas comparadas con las de Van der Waals. Básicamente, se realiza una imagen de topografía a corta distancia, luego se aleja la punta a una distancia en la que las fuerzas de contacto dejan de ser importantes y se realiza otra imagen donde la fuerza remanente es sólo magnética. Esta técnica es especialmente adecuada para trabajar con estructuras de la sub superficie del sustrato. La resolución de estas puntas ronda los 50 nm.

En la Figura 2.15 se presenta la interacción punta-muestra dada por la siguiente expresión [18]:

$$E(r) = -\mu_0 \int_{punta} [M_{punta}(r') H_{muestra}(r + r')] d^3 r', \quad (2.2)$$

Donde:  $M_{punta}$  y  $H_{muestra}$  son la imanación de la punta y el campo que produce la muestra debido a su imanación y,  $M_{muestra}$  y  $H_{punta}$  son la imanación de la muestra y el campo creado por la punta respectivamente.



**Figura 2.15:** Esquema de interacción magnética entre punta/muestra.

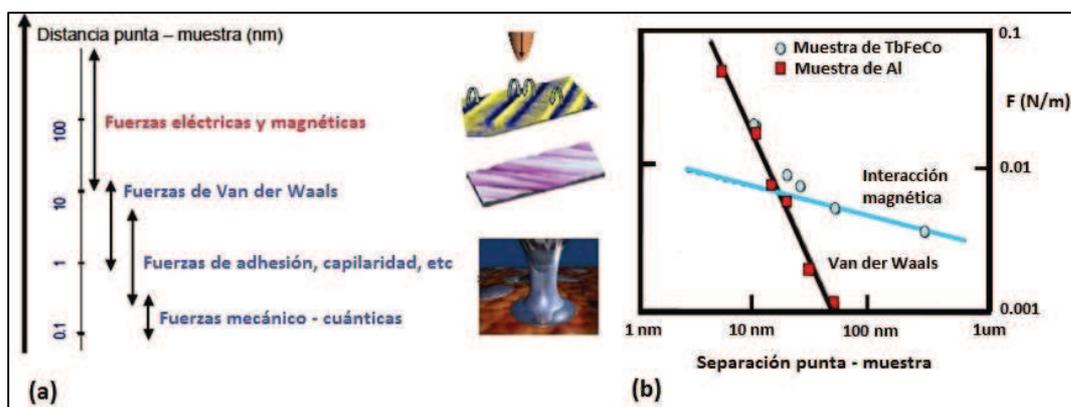
La fuerza total se puede escribir como:

$$F_{\text{total}} = F_{\text{mag}} + F_{\text{elec}} + F_{\text{vdw}} \quad (2.3)$$

Como lo que queremos medir es únicamente la interacción de origen magnético, podemos hacer una estimación de los órdenes de magnitud de las otras contribuciones para ver qué requisitos se tienen que cumplir. En la literatura, se encuentran diversos trabajos para cuantificar las diferentes interacciones presentes en un microscopio de fuerzas [19-21].

El gradiente de fuerzas magnético es más complicado ya que depende de la distribución de momentos de la punta y la muestra. Dado que para reducir la energía magnetostática ambos prefieren formar estructuras de dominios, el gradiente de fuerzas puede decaer lentamente con la distancia.

A efectos prácticos, se suele estimar que para distancias superiores a unos 20 nm predominará la contribución magnética sobre Van der Waals, pero dependerá de cada caso concreto, el tipo de punta empleado y el material en estudio. También hay que eliminar la contribución de capilaridad, es decir la formación de meniscos de agua entre punta y muestra. Por ejemplo, en la Figura 2.16 (a) se esquematizan las interacciones presentes en función de la separación punta-muestra, mientras que en la Figura 2.16 (b) se reproduce una gráfica en donde se representa el gradiente de fuerzas en función de la distancia punta-muestra para dos muestras, una magnética (TbFeCo) y otra no magnética (Al), empleando en ambos casos la misma punta de Ni.



**Figura 2.16:** (a) Esquema de las diferentes interacciones posibles en función de la distancia punta/muestra. (b) Gradiente de fuerzas en función de la distancia para una muestra magnética y una no magnética [22].

## 2.4. Espectroscopias electrónicas

El empleo de electrones permite la exploración de sistemas materiales de dimensiones tan reducidas que de otro modo su conocimiento sería inaccesible. Un ejemplo de esta afirmación lo constituye el microscopio electrónico de barrido inventado en 1931 que hasta el advenimiento de los microscopios de efecto túnel y de fuerza atómica en la década de 1980 permitieron la observación de detalles de las superficies imposibles de resolver mediante la microscopía óptica. A fines de la década de 1940 y principio de 1950 con el surgimiento del transistor comenzó el interés en la caracterización de sólidos y superficies y así, una década después se comenzaron a comercializar espectrómetros Auger (basados en el efecto Auger). En un sentido amplio se puede considerar a una técnica espectroscópica electrónica es aquella en donde o bien la fuente de excitación del material o bien las partículas analizadas son electrones.

### 2.4.1. Espectroscopias de electrones Auger (AES)

La Espectroscopia de Electrones Auger (AES, del inglés *Auger Electron Spectroscopy*) es una de las técnicas más utilizadas en el estudio de la composición química de superficies sólidas [1-4,23]. A pesar de que los fundamentos principales del proceso se conocen desde principios del siglo XX, su aplicación a problemas químicos no se desarrolló hasta la década del 70', debido a la necesidad de contar con tecnologías de ultra alto vacío. En la espectroscopia AES, la excitación de la muestra es producida por un haz de electrones y las partículas detectadas son también electrones (electrones Auger). El espectro adquirido es una gráfica del número de electrones en función de su energía cinética.

Las principales características de esta técnica son la especificidad elemental y la sensibilidad a la superficie. La especificidad elemental deriva directamente de la dependencia de las energías de ligadura



donde  $e_0^-$  representa un electrón incidente,  $e_1^-$  el mismo electrón luego de haber interactuado con X, de modo que pierde parte de su energía, y  $e_2^-$  es un electrón expulsado de uno de los orbitales internos de X. En la segunda etapa se origina la relajación del ión excitado  $X^{+*}$ , que puede llevarse a cabo por dos caminos diferentes:



$e_{A^-}$  corresponde al electrón Auger,  $h\nu$  a un fotón y ambos son independientes de la energía de excitación, sólo dependen del elemento y del estado excitado. El primero de estos procesos se denomina “Fluorescencia”, el segundo “Emisión Auger” y la tercera etapa es la detección del “electrón Auger emitido”.

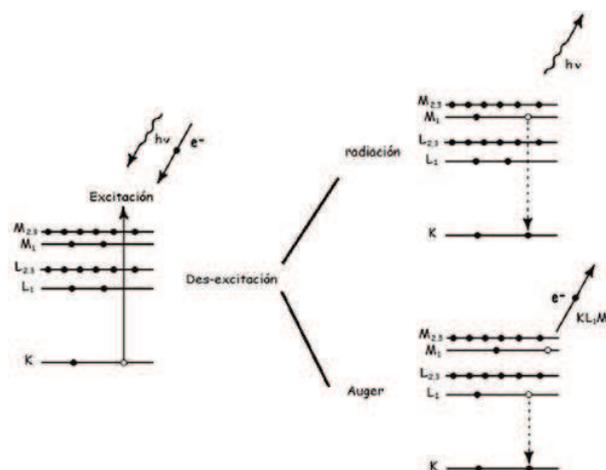


Figura 2.18: Esquema de los procesos de excitación y desexcitación.

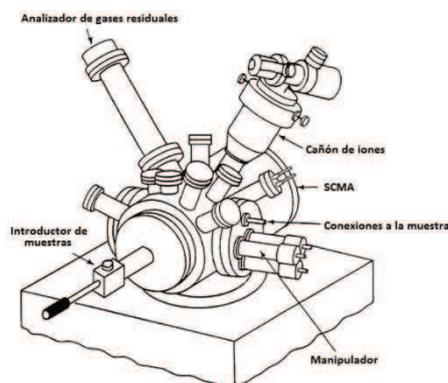
Desde el punto de vista de la caracterización, debido a que el electrón Auger tiene una energía definida por la estructura electrónica de los átomos, el análisis en energía de estas partículas permite determinar la composición química de la superficie. Existe una diferencia importante entre la radiación y la emisión de electrones Auger desde el punto de vista de la caracterización de superficies, y es la fuerte interacción que sufre el electrón en el sólido comparado con el fotón. Electrones generados a unas pocas monocapas (8 MC) de profundidad pierden energía por colisiones inelásticas dejando, por tanto, de ser detectados como electrones Auger. Este hecho convierte a la espectroscopia de electrones Auger en una técnica de superficies. La emisión Auger y la fluorescencia son procesos competitivos y dependen del número atómico del elemento involucrado.

#### 2.4.1.2. Sistema experimental

Las mediciones se efectuaron en el espectrómetro comercial Perkin Elmer modelo PHI 590A del Laboratorio de Física de Superficies e Interfaces del IFIS Litoral cuyos componentes principales serán brevemente descriptos a continuación.

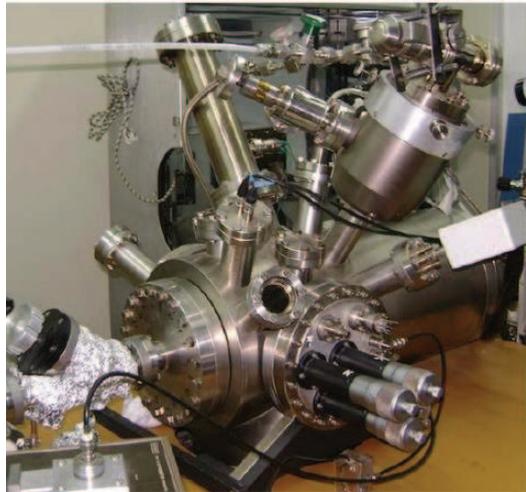
- a. *Cañón de electrones.*
- b. *Cañón de iones.*
- c. *Analizador electroestático dispersivo de espejo cilíndrico (CMA).*
- d. *Sistema de introducción de muestras.*

El cañón de electrones es la fuente principal de excitación del equipo. Si bien su uso principal es proveer la excitación para AES, EELS y SEES, también se emplea para realizar SEM. En la Figura 2.19 se esquematiza la cámara de UHV. Por debajo de la misma se encuentra la zona de bombeo principal, donde se ubican las bombas iónicas y de sublimación de Ti. El sistema de bombeo se comunica con la cámara por medio de una válvula poppet. En la cámara se localizan: manipuladores, portamuestras, analizador de electrones Auger, cañones de electrones y de iones gaseosos, y diversos sistemas de evaporación (metales alcalinos,  $AlF_3$ , moléculas orgánicas). Además cuenta con una bomba mecánica y una turbomolecular para un bombeo diferencial del cañón de iones al momento de bombardear la muestra con iones gaseosos.



**Figura 2.19:** Esquema de la cámara de UHV del equipo AES y los elementos que la componen.

En la cámara de UHV, el sustrato a estudiar se coloca sobre un portamuestra de tantalio, ubicado sobre un carrusel. El carrusel permite realizar un movimiento rotacional sobre su eje y tres movimientos traslacionales ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), contiene ocho bahías (o alojamientos), dos de las cuales permiten calentar los materiales a altas temperaturas por medio de un filamento de tungsteno que permite realizar recocidos mediante radiación térmica y bombardeo electrónico. La presión base en la cámara es del orden de  $10^{-10}$  mbar. En la Figura 2.20 se muestra una foto del espectrómetro de electrones Auger utilizado.



**Figura 2.20:** Espectrómetro Auger utilizado. Laboratorio de Física de Superficies e Interfaces de IFIS-Litoral (UNL-CONICET).

**a. Cañón de electrones.** Fuente de excitación de este espectrómetro, genera un haz de electrones entre 0.1 y 10 keV de energía, el cual es utilizado para producir la ionización de los niveles internos que dan lugar a las transiciones Auger. Los electrones son emitidos termoiónicamente al calentar un cristal de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ). El calentamiento se realiza por efecto Joule haciendo circular por él una corriente de 2 A. El  $\text{LaB}_6$  posee menor función trabajo y mayor emisividad electrónica ( $10^6 \text{ A/cm}^2$ ) que el tungsteno ( $10^4 \text{ A/cm}^2$ ), lo que permite operar a temperaturas menores ( $\sim 1100$  vs  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [3]. El haz de electrones es focalizado por un sistema conformado por dos lentes condensadoras y una objetiva. Se pueden lograr diámetros del haz de  $30 \mu\text{m}$ , dependiendo de la corriente y de la energía de trabajo.

**b. Cañón de iones.** El espectrómetro de electrones Auger cuenta con dos tipos diferentes de cañones: uno de fase gaseosa para bombardeo con gases nobles (Ar, He) y otro de fase sólida para iones alcalinos. El cañón de iones de gases nobles está constituido por una cámara de ionización, un sistema de aceleración y uno de enfoque. En la cámara, un filamento de tungsteno emite electrones termoiónicamente, que luego son acelerados hacia una grilla polarizada positivamente ( $\sim +200 \text{ V}$ ). En su trayectoria hacia la grilla, los electrones ionizan el gas presente (presión de  $10^{-5} - 10^{-4} \text{ mbar}$ ). Producidos los iones, son acelerados hacia un extractor mantenido a un potencial negativo de 200 V respecto del filamento. Tanto el filamento, la grilla como el extractor están polarizados positivos con respecto a tierra, por lo tanto los iones son forzados a salir de la cámara de ionización formando un haz que es focalizado sobre la muestra por una lente condensadora y una objetiva.

Para el centrado del cañón de iones se utiliza una muestra de silicio nanoporoso cuya emisión de electrones secundarios es sensible al bombardeo iónico. Este material ha sido preparado y estudiado en nuestro grupo [26] y permite un centrado visual del cañón de iones y electrones en un mismo punto. Las corrientes de iones y electrones se miden en una copa de Faraday. Finalmente, por medio de campos

eléctricos aplicados a las placas deflectoras cruzadas a la salida del cañón, el haz se puede deflectar en dos direcciones perpendiculares entre sí, y así barrer un área sobre la muestra.

El cañón de iones utilizado proporciona densidades de corriente del orden de  $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a una distancia de trabajo de 5 cm. La energía del haz se puede variar continuamente desde 0.5 hasta 5 keV. Dependiendo de las condiciones de enfoque y alineación, el haz de iones puede ser focalizado sobre un área de diámetro menor a  $200 \mu\text{m}$ . Además, el barrido se puede realizar en forma independiente, tanto horizontal como vertical, y ambos pueden combinarse para cubrir un área de hasta  $1 \text{ cm}^2$ . El ángulo de incidencia fijo es de  $54^\circ$  respecto de la normal a la superficie.

Además de analizar la composición química de la superficie, es importante conocer la composición de capas subyacentes a la misma. Este estudio se puede realizar mediante un decapado de la superficie por bombardeo iónico, denominado *deph-profiling*. Este permite obtener el perfil de concentraciones de los elementos en la muestra en profundidad, es decir hacia el interior del sólido.

**c. Analizador electrostático dispersivo de espejo cilíndrico (CMA).** El equipo Auger cuenta con un Analizador de Espejo Cilíndrico de paso simple (CMA) [27]. Son aquellos que mediante la aplicación de un campo eléctrico dispersan las partículas cargadas de manera que sólo sean detectadas aquellas cuya energía se encuentre en un pequeño rango definido. Está formado por dos cilindros coaxiales: un cilindro interno colocado a un potencial de tierra ( $V_0$ ) y uno externo a un potencial negativo ( $V_m$ ). Los electrones emitidos por la muestra a un dado ángulo ingresan por una ranura al cilindro interno y son desviados por un campo eléctrico deflectante, el cual dispersa las energías de los electrones. Sólo los electrones con una determinada energía ( $eV_m$ , siendo  $e$  la carga del electrón) atraviesan la ranura de salida, regresando a la zona de potencial nulo donde son colectados por un multiplicador de electrones. Las aberturas del cilindro interno tienen una amplitud que permite el ingreso de electrones con un cierto ángulo sólido. Si  $N(E)$  es el número de electrones que abandonan la muestra con una energía cinética  $E$ , la corriente  $I$  de electrones que llega al multiplicador es proporcional a  $N(E)\Delta E$  y  $\Delta E$  es proporcional a  $E$ . Entonces, se tiene que  $I$  es proporcional a  $N(E)E$  [3]. Dado que la transmisión ( $T$ ) del analizador es proporcional a su resolución, los espectros en energía están en general expresados como  $N(E)E$  vs.  $E$ .

Existen dos definiciones de resolución. La resolución absoluta  $\Delta E$ , corresponde al ancho del pico Auger a la mitad de la altura. Una alternativa es medir el ancho de la base del pico  $\Delta E_B$  que idealmente es  $\Delta E_B = 2 \Delta E$ . La resolución relativa  $R$ , equivale a la relación entre la resolución absoluta y la energía correspondiente al pico,  $R = \Delta E/E_0$ . La resolución  $R$  generalmente se expresa en porcentaje, pero puede expresarse también como poder de resolución,  $\rho$ , el cual es su recíproco,  $\rho = 1/R = E_0/\Delta E$ . La resolución relativa del CMA puede variarse mediante un selector de diafragmas ubicado en la parte posterior de la cámara de UHV. Se pueden seleccionar valores entre: 0.3, 0.6 y 1.2%.

**d. Sistema de introducción de muestras.** El sistema de introducción está compuesto por una barra de transferencia, una cámara de introducción y una bomba turbomolecular que permite llegar a una presión final del orden de  $10^{-7}$  mbar en la cámara. El sistema se encuentra aislado de la cámara principal mediante una válvula de paso directo que es abierta en las operaciones de introducción y extracción. La barra posee en uno de sus extremos un cabezal que sostiene la muestra y el otro extremo un par de imanes que permiten la manipulación de la misma a través de otro par de imanes en el exterior del montaje. Las muestras pueden ser introducidas o extraídas de la cámara sin necesidad de llevar la misma a condiciones atmosféricas, lo que permite alcanzar en un corto tiempo las condiciones de vacío requeridas para las mediciones.

### 2.4.2. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X se basa en el estudio de las curvas de distribución de energía de los electrones emitidos por una superficie cuando es irradiada con fotones de energía bien definida. La energía del fotón es el parámetro importante en los experimentos de fotoemisión, ya que la información obtenida es función de la radiación utilizada. Así, esta técnica es subdividida acorde a la fuente de excitación. Cuando se utilizan energías del fotón en el rango de 200 a 5000 eV se excitan los niveles internos del sólido, y la técnica se denomina espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) [2-4].

Los fotones que llegan a la superficie de la muestra tienen una profundidad de penetración del orden de 1 a 10  $\mu\text{m}$  en un sólido (donde ocurre la ionización). Interactúan con los átomos de este volumen, provocando la emisión de electrones por el proceso fotoeléctrico. Sin embargo, debido a que la profundidad de escape de los electrones en un sólido es muy pequeña, los electrones detectados sólo provienen de las capas atómicas más superficiales. Esto implica que sólo los electrones provenientes de algunos nm por debajo de la superficie pueden salir sin perder energía.

En un espectro se observan picos bien definidos correspondientes a fotoelectrones de niveles internos, donde el límite de observación es la energía de los fotones. Estos picos son característicos del átomo emisor y dependen de la energía de la radiación utilizada. Permiten identificar las distintas especies químicas presentes en el material y determinar la composición a partir de las intensidades de los mismos. Así, el análisis XPS más básico de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Una de las características más importantes de XPS es que la alta energía de excitación permite alcanzar los niveles internos de los elementos y estudiar sus propiedades en función del estado de la superficie. Así, una de las aplicaciones más importantes de XPS es el estudio de la dependencia de la energía de los niveles atómicos en función del entorno químico. Este estudio permite determinar el estado de valencia del elemento identificando el tipo de compuesto que

está formando. Éste es el origen de la amplia difusión de XPS, que en sus orígenes fue conocido como espectroscopia para análisis químico (ESCA, del inglés *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*).

Las fuentes de rayos X pueden utilizar la emisión discreta de diferentes ánodos como el de Mg, Al, Si, Zr, Ag, Ti y Cr (ordenados de menor a mayor en energía del fotón  $h\nu$ ) ó bien un haz de rayos X monocromático en una instalación sincrotrón. Con este último se tiene un rango de energía más completo (5 - 5000 eV). Las fuentes más utilizadas son la radiación de  $MgK\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  eV) y de  $AlK\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) puesto que son las que presentan menor ancho de emisión, 0.7 eV y 0.85 eV respectivamente. La principal ventaja del ánodo doble es que la operación con dos energías diferentes de excitación permite una rápida distinción entre líneas debidas a electrones Auger y a estructuras de fotoelectrones, evitando por lo tanto la superposición de estas señales. Se puede identificar qué picos son de Auger ya que su posición no depende de la energía ionizante, mientras que la de los de XPS sí.

### 2.4.2.1. Proceso de fotoemisión en sólidos

Mediante la técnica XPS se analiza la energía de los electrones emitidos por efecto fotoeléctrico al exponer la muestra al flujo de un haz de rayos X con energía media  $h\nu$  (Figura 2.21). El principio físico del proceso de fotoemisión se basa en la irradiación de la muestra con fotones con energía superior a la energía de ligadura de los electrones de los átomos. La sección eficaz de ionización depende de la energía del fotón incidente y del estado atómico inicial. Ésta tiene que ser significativamente mayor que la energía de ligadura para que el proceso de ionización sea eficiente. Los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto de la energía de ligadura. La energía cinética  $E_{kin}$  del fotoelectrón emitido puede escribirse como:

$$E_{kin} = h\nu - BE(k) - \Phi_M \quad (2.7)$$

$h$  = constante de Planck ( $6.62 \times 10^{-34}$  J.s)

$\nu$  = frecuencia de la radiación (Hz)

donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $BE(k)$  es la energía de enlace/ligadura o potencial de ionización del nivel  $k$  referido al nivel de Fermi, y  $\Phi_M$  es la función trabajo de la muestra debido a que se ha tomado la energía de los estados internos con referencia al nivel de Fermi y la del fotoelectrón con referencia al vacío.

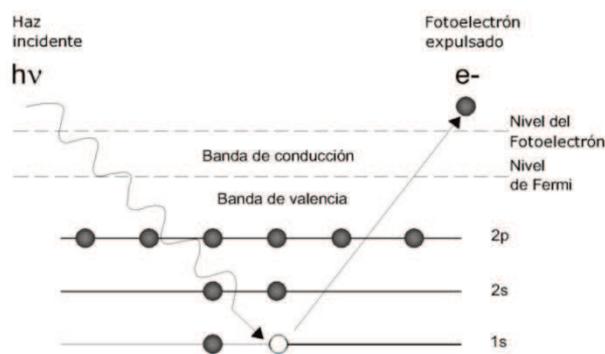


Figura 2.21: Proceso de fotoemisión.

La fotoemisión se entiende como un proceso de tres pasos. El primero corresponde a la absorción de la radiación y la ionización de los niveles internos (efectos de estado inicial). El segundo tiene en cuenta la respuesta del átomo y la creación de un fotoelectrón (efectos de estado final). El último paso corresponde al transporte del electrón en el sólido hacia la superficie y el escape de la misma (pérdidas extrínsecas). Estos efectos tienen su reflejo en las energías de ligadura y en la estructura del espectro de fotoemisión.

#### 2.4.2.2. Identificación de elementos y energía de enlace

El espectro de XPS de un material se obtiene en una gráfica del número de fotoelectrones detectados por intervalo de energía versus su energía cinética, en un intervalo fijado de energía. La posición en la escala de energías, equivalente a la energía de excitación del fotón menos la función trabajo del analizador ( $h\nu - \phi_A$ ), corresponde a la energía de enlace de 0 eV con respecto al nivel de Fermi. Cada elemento tiene una energía de enlace característica asociada con los orbitales atómicos internos. La energía de enlace (BE, del inglés *Binding Energy*) se considera como la diferencia de energía entre el estado inicial y el estado final después de que el fotoelectrón deja el átomo y es conocida para cada elemento de la tabla periódica. Cada elemento químico tiene una única estructura electrónica, por lo tanto, definida la energía de la radiación incidente, el fotoelectrón tiene un único valor de energía cinética. Esto implica que, cada elemento produce un espectro con un conjunto de picos característico. El análisis del espectro XPS se realiza determinando la energía central y el área de los picos existentes. La energía de cada pico está asociada a un elemento en un estado químico, y su área al número de átomos por unidad de volumen. De esta manera, la técnica de XPS permite identificar y determinar la concentración de los elementos en la superficie.

### 2.4.2.3. Corrimientos químicos

La alta resolución alcanzada debido tanto a los analizadores modernos como a la delgada línea de fotoemisión, permite observar cambios en la energía de enlace de los elementos dependiendo de su estado químico. Esta propiedad ha sido la base de una de las aplicaciones más importantes de la técnica XPS. Entre las causas de los corrimientos químicos se encuentran el estado de oxidación, la posición en la red, el entorno molecular, y muchos otros factores de gran interés.

Si se considera un átomo en dos estados químicos 1 y 2, la variación en la energía de enlace asociada a los mismos se traduce directamente en una variación de energía cinética de los fotoelectrones:

$$\Delta E_B = E_B^V(2) - E_B^V(1) = E_{\text{kin}}(1) - E_{\text{kin}}(2) \quad (2.8)$$

En general, los corrimientos se consideran causados por variaciones del estado inicial, es decir, variaciones en las energías de orbitales  $\varepsilon_k$ . Mientras que los cambios en las correcciones relativistas y de correlación son despreciables en la mayoría de los casos, los cambios en las correcciones de relajación pueden resultar significativos puesto que una variación del estado químico puede dar lugar a un cambio importante en el tipo de relajación que experimente el sistema. Sin embargo, este tipo de factores no se tienen en cuenta, y se asocian los cambios de energía de enlace a cambios en el estado inicial exclusivamente.

La energía de enlace de los niveles internos está afectada por los efectos de estado final. Éstos pueden causar desdoblamiento de picos y aparición de picos satélites. Uno de los efectos más importantes es el de relajación, en el cual debe incluirse una contribución intra-atómica y otra extra-atómica. Esta última incluye, en metales, los efectos de apantallamiento del hueco producidos por electrones de conducción. Un segundo efecto es el desdoblamiento en multipletes. Al eliminar un electrón de un nivel interno, el ión puede quedar en diferentes estados electrónicos. Dentro del esquema del acoplamiento L-S, si se arranca un electrón de una capa cerrada con momento orbital distinto de cero (un electrón p), el estado final puede presentar multiplicidad. En el caso más simple, el electrón que queda puede encontrarse con su espín paralelo o antiparalelo al momento orbital y se tendrá un estado  $p_{1/2}$  o  $p_{3/2}$ . Por último, se encuentran las excitaciones multielectrónicas. La relajación, después del proceso de fotoemisión, puede dar lugar a la formación de estados excitados. Si la excitación de un electrón ocurre a estados ligados de energía de enlace altas, algunos fotoelectrones pierden energía al producir la excitación, dando lugar a la aparición de líneas de satélites a energías de ligadura elevadas, denominadas *shake-up*. Si la excitación lleva al electrón al continuo de estados libres, y el átomo queda doblemente ionizado puesto que ha perdido un electrón de un nivel interno y otro de la banda de valencia, el proceso se denomina *shake-off*. En el caso de sólidos, como consecuencia de las pérdidas de energía se produce

una emisión continua. En metales, cada pico de fotoemisión muestra una cola de pérdidas a mayores energías de ligadura que el pico, que resulta asimétrico debido a estos procesos.

#### 2.4.2.4. Sistema experimental

Las mediciones que involucran el uso de las técnicas XPS se llevaron a cabo en dos equipos diferentes del laboratorio a cargo del Dr. Guillermo Zampieri en la División Colisiones Atómicas del Centro atómico Bariloche. Uno de ellos es un espectrómetro comercial VG instruments cuya presión base en la cámara principal es  $1 \times 10^{-9}$  mbar y el otro es un espectrómetro multitécnica UNI SPECS PHOIBOS. El equipo está compuesto por:

- a. *Cámara de UHV*
- b. *Cañón de electrones*
- c. *Cañón de iones con filtro de Masas*
- d. *Fuente de Rayos X y fuente monocromada de Rayos X*
- e. *Analizado de Gases residuales*
- f. *Analizador Hemisférico con sistema de lentes y detector multicanal*
- g. *El portamuestras con 4 bahías disponibles para muestras*

Estas características permiten el análisis de superficies por medio de distintas técnicas entre las que se destacan: 1- *Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)*, 2- *Espectroscopia de electrones Auger*, 3- *Espectroscopia de reflexión de iones de baja energía (LEIS)* y *Espectroscopia de pérdida de energía electrónica (EELS)*.

El **cañón de electrones** de este equipo consta de un cátodo de tungsteno, un ánodo extractor y un sistema de enfoque mediante lentes de Einzel, regulación de la emisión y de deflexión. Al igual que el cañón de electrones del equipo experimental PERKIN-ELMER el haz de electrones puede ser barrido sobre distintas aéreas.

El **analizador electrostático hemisférico** del equipo SPECS cuenta con un sistema de enfoque que permite cambiar el ángulo de aceptación y el área de análisis. Este analizador consta de dos deflectores hemisféricos y, para un gradiente de campo fijo, solo las partículas con energía cinética en cierto intervalo de energía pueden atravesar el analizador. El HSA puede operar en dos modos diferentes: Relación de retardo fijo en donde todos los electrones son acelerados en una relación fija y, transmisión fija del Analizador: La energía de paso y la resolución son constantes ajustables.

Otra característica que diferencia el analizador de este equipo Perkin-Elmer es el número de multiplicadores de electrones. El HSA posee 8 multiplicadores de electrones cuyo registro de cuentas es almacenado y pre procesado por una unidad electrónica de obtención de datos. Esto hace que este analizador sea más sensible que el del equipo VG. Los multiplicadores se encuentran ubicados de tal modo que reciben electrones con energías constantemente espaciadas. En las Figuras siguientes se muestran fotografías de los espectrómetros VG y UNI SPECS PHOIBOS utilizados en esta tesis.



**Figura 2.22:** Espectrómetro VG utilizado. Laboratorio de División Colisiones Atómicas del Centro atómico Bariloche.



**Figura 2.23:** Espectrómetro SPECS PHOIBOS utilizado. Laboratorio de División Colisiones Atómicas del Centro atómico Bariloche.

## Parte II: Muestras estudiadas

### 2.5. Muestras

Los sustratos utilizados en este trabajo de tesis fueron, un monocristal de Cu(111) marca *Mateck* de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor, cortado con una precisión menor que  $1^\circ$  y pulido con una rugosidad menor a 0.03 micras y, cubos de 1 cm de lado de un monocristal natural de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) proporcionados por Manchester Minerals, UK. La mayoría de los procedimientos de preparación de muestras en UHV consisten de ciclos de bombardeo iónico con gases nobles y un posterior recocido para reconstruir la superficie bombardeada. Tanto el STM, AES como XPS poseen los elementos necesarios para realizar las limpiezas de las muestras.

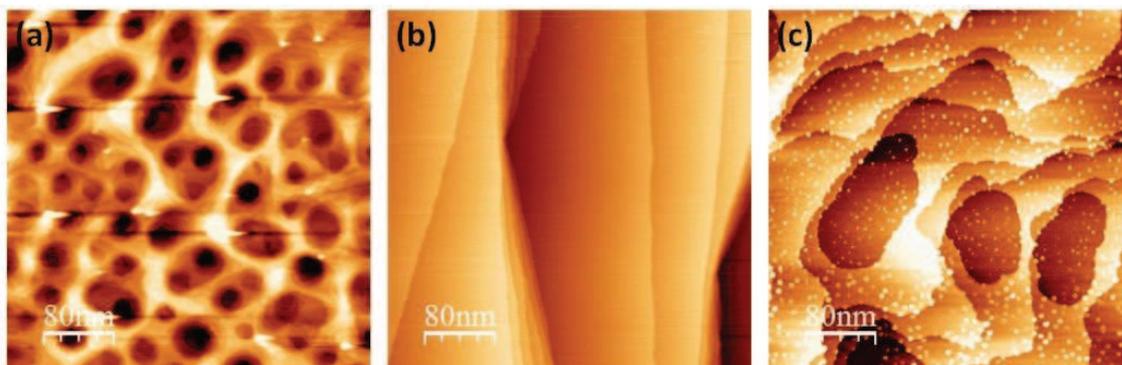
#### 2.5.1. Monocristal de Cu(111)

Para obtener una superficie de Cu(111) apropiada para experimentos en UHV, libre de contaminantes, atómicamente plana y, dependiendo del grado de impurezas y rugosidad presente en la muestra, la preparación de la superficie suele realizarse en un proceso de dos etapas. La primera, la cual se realiza solo si la muestra presenta un grado de rugosidad o contaminación superficial muy elevados (por lo general perceptibles a simple vista) se inicia mediante un pulido mecánico para posteriormente realizar un pulido electroquímico. Una vez terminada esta etapa se introduce la muestra en la pre-cámara de preparación para llevar a cabo la segunda etapa de limpieza en condiciones de UHV. En esta etapa se termina de limpiar la muestra a partir de ciclos de *sputtering* con gases nobles, generalmente Ar, y posterior *annealing* a 800 K. Habitualmente las muestras se encuentran en condiciones de UHV, por lo que solo es necesario realizar ciclos de bombardeo y calentamiento para obtener una superficie atómicamente plana y con un grado de contaminantes inferior al límite de detección de técnicas como espectroscopia de electrones Auger o espectroscopia de rayos X.

Aquellas muestras que presentan un alto grado de rugosidad requieren de un pulido previo a ser ingresado a la cámara de UHV. Para ello se comienza por un pulido mecánico con lija de agua de distintas granulometrías, se limpia la superficie con abundante agua destilada y alcohol, para eliminar granos del pulido que pudiesen quedar en la superficie. A continuación, se procede con un pulido fino con polvo de alúmina o pasta de diamante sobre un tapiz de terciopelo. A medida que se dejan de observar las rayas del pulido anterior, se va disminuyendo paulatinamente el tamaño del grano de la pasta de pulido. Una vez finalizado el pulido mecánico, es importante eliminar los restos de la pasta que pudieran haber quedado sobre la superficie de la muestra. Finalmente, la muestra se seca con nitrógeno antes de iniciar el pulido electroquímico.

### 2.5.1.1. Limpieza en UHV

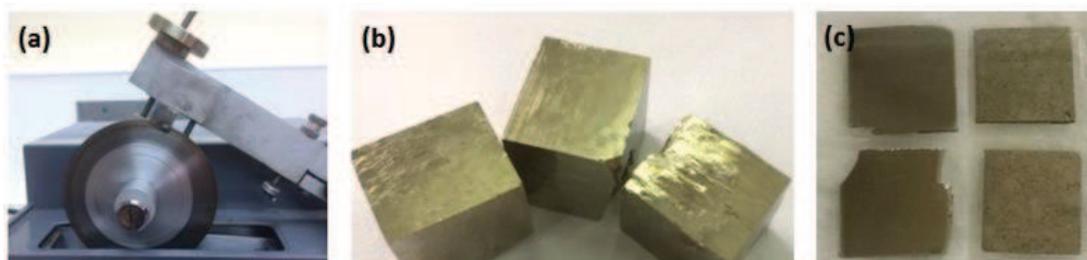
Una vez que la muestra es ingresada en la pre-cámara de UHV, se puede realizar el más fino de los procedimientos de limpiezas, mediante bombardeo iónico y calentamiento. Este procedimiento, también conocido como IBA (IBA, del inglés *Ion Bombardment and Annealing*), es el método más empleado para limpieza de todo tipo de muestra en condiciones de UHV [28]. Cuando un proyectil atómico de algunos keV's de energía incide sobre un material, primero colisiona con los átomos superficiales y luego, a medida que continua hacia el interior del material, sufre sucesivas colisiones entregando energía a los átomos del blanco, los cuales a su vez pueden ser expulsados de sus posiciones de equilibrio y colisionar con otros átomos, generando así, una cascada de colisiones. Esta interacción provoca la emisión de átomos del sólido. La remoción de estos átomos producto del bombardeo iónico es mejor conocida como erosión iónica o *sputtering*. Este fenómeno produce muchos defectos sobre la superficie de la muestra. Aunque en el caso del cobre, algunos de estos defectos desaparecen debido a la rápida auto-difusión a temperatura ambiente, la superficie luego del bombardeo queda con múltiples agujeros a escala atómica, tal como se muestra en la Figura 2.24 (a). En este caso, aun cuando la superficie está limpia, la misma presenta muchos escalones que no suelen ser deseables para realizar experimentos de crecimiento. Por ello, para obtener una superficie apropiada para los experimentos, se somete la muestra a un calentamiento luego del bombardeo. En general, se recomienda utilizar una temperatura cercana a las 2/3 partes de la temperatura de fusión del cobre ( $T_{f_{Cu}} = 1358 \text{ K}$ ) [28]. En la Figura 2.24 (b) se muestra la superficie del Cu(111) luego de ciclos de *sputtering* y *annealing* en UHV. Si bien es cierto que mientras mayor sea la temperatura de calentamiento mayor es la difusión de los átomos de cobre, hay que tener en cuenta que a partir de 925 K se produce una importante segregación de azufre del volumen hacia la superficie, por lo cual la temperatura utilizada debe ser lo suficientemente alta como para obtener una superficie atómicamente plana, pero a su vez lo suficientemente baja para minimizar la segregación de azufre. Una imagen de la superficie luego de un calentamiento excesivo en temperatura se muestra en la Figura 2.24 (c), donde se observan múltiples puntos brillantes en los escalones de la muestra, atribuidos a azufre segregado desde el interior del monocristal. Esta superficie, al igual que la mostrada en la Figura 2.24 (a), tampoco es apropiada para realizar experimentos de crecimiento. Para obtener una superficie limpia, con terrazas amplias y sin azufre, Figura 2.24 (b), fue necesario realizar ciclos de *sputtering* a energías de 0.5 - 1.0 keV con una presión parcial de Ar de  $1 \times 10^{-5}$  mbar por 10 minutos ( $1.60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), y un *annealing* a 800 K por espacio de 5 minutos a una presión igual o menor a  $1 \times 10^{-8}$  mbar.



**Figura 2.24:** Imágenes STM de topografía (400 nm × 400 nm) que muestran superficies típicas de un monocristal de Cu(111), para las cuales a la preparación: (a) le ha faltado calentamiento, (b) ha sido la adecuada, y (c) ha tenido un calentamiento excesivo, observándose azufre en los escalones.

### 2.5.2. Pirita: FeS<sub>2</sub>(100)

Las muestras de pirita (FeS<sub>2</sub>) en forma de cubos de 1 cm de lado son cristales naturales proporcionados por Manchester Minerals, Reino Unido. Para llevar a cabo los experimentos, los cristales se cortaron en placas de 1cm × 1cm × 0.1cm de tal manera de exponer el lado plano, brillante y uniforme, tal como se puede observar en la Figura 2.25.



**Figura 2.25:** (a) Sierra utilizada para cortar los cubos de pirita. (b) Cristales cúbicos de pirita procedente de Manchester Minerals, UK. (c) Placas de pirita cortadas de tamaño 1cm × 1cm × 0.1cm.

La Pirita presenta estructura cristalina cúbica (grupo espacial Pa3), es diamagnético y semiconductor (con un band gap de 1 eV) en su forma nativa, comúnmente es conocida como oro de los tontos, es el sulfuro metálico más abundante en la superficie terrestre además de ser el sulfuro más común, ubicuo a sedimentos terrestres y ambientes marinos. Se ha postulado que es un componente clave de un mundo prebiótico hierro-azufre existente en condiciones a alta presión y temperatura comunes a las fuentes hidrotermales en el fondo oceánico.

Muchos de los procesos geoquímicos y biogeoquímicos basados en reacciones redox, como el ciclo de S y Fe, se producen en su superficie. Además, debido a su actividad catalítica, la superficie de pirita juega un rol fundamental en la catálisis heterogénea [29]. Estos sulfuros son estables e insolubles bajo las condiciones reductoras que existen en el subsuelo. Sin embargo, su exposición a condiciones atmosféricas desestabiliza su estructura mediante reacciones de oxidación. Por otra parte, el estudio de las propiedades físicas y la reactividad de las superficies de pirita resultan fundamentales en la hipótesis de Wächtershäuser sobre el origen de la vida [30]. Esta hipótesis se basa en que las primeras reacciones de formación de aminoácidos ocurrieron en la superficie de minerales como la pirita. Estas superficies promueven la polimerización prebiótica, ya que pueden adsorber estas biomoléculas y catalizar las reacciones.

La importancia científica y tecnológica de la pirita lo convirtió en el centro de muchos estudios realizados en los últimos dos decenios [29,31-35]. Dado que muchas reacciones importantes de carácter químicas, geoquímicas y biológicas se producen en la superficie de la pirita, la comprensión de la topografía superficial es un requisito fundamental.

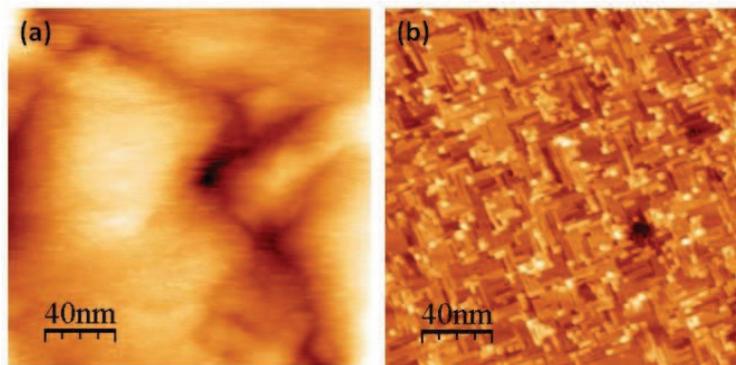
### 2.5.2.1. Limpieza en UHV

Dos métodos se utilizan comúnmente para la preparación de superficies de pirita, el clivaje en UHV y ciclos de *sputtering* y *annealing*. En caso del primero, la superficie áspera de pirita es cortado y se compone principalmente de terrazas (100), dirección más estable [31,35]. Estas superficies tienen gran cantidad de defectos, especialmente de monosulfuro en los bordes de los escalones [36], alto grado de rugosidad y defectos que fácilmente se pueden deducir del patrón de difracción de electrones de baja energía (LEED) [31], además de presentar alta sensibilidad al daño del haz de electrones.

Las técnicas de *sputtering* reportadas en la literatura también presentan limitaciones significativas. En particular, la eliminación preferencial elemental puede ocurrir durante este proceso, principalmente puede crear vacantes de azufre, que es el evento más probable que ocurra en las superficies de pirita durante el bombardeo iónico o recocido [6,37,38]. Para mejorar ciertos inconvenientes al método de preparación, Andersson y colaboradores [38], sugieren *sputtering* a baja energía de He (200 eV) y recocido de la muestra en una atmósfera de S<sub>2</sub> para compensar la deficiencia de azufre y restaurar así la estequiometría de FeS<sub>2</sub>. Sin embargo, se encontró que a pesar de aumentar la señal de azufre en el espectro de fotoelectrones de rayos X, el brillo de la superficie de la pirita (100) se pierde.

Una vez cortados los cubos de pirita las mismas son manejados cuidadosamente para evitar cualquier alteración mecánica o química de la superficie natural fuera de la cámara UHV. La placa de pirita se montó en un portamuestra adecuado y luego se introdujo a la cámara de preparación de muestras. La

limpieza de la superficie del cristal se realizó mediante *ciclos de sputtering y annealing*, optimizando las condiciones necesarias para obtener terrazas de gran tamaño. En particular, se efectuaron ciclos con iones de  $\text{He}^+$  a 200 eV de y recocidos a 570 K. El uso de estas condiciones garantiza la conservación de la relación estequiométrica (impidiendo la efusión excesiva de azufre) y manteniendo la distribución espacial esperada [37,39].



**Figura 2.26:** Imágenes STM de topografía (200 nm × 200 nm) de: (a) Pirita antes de la limpieza en UHV, adquirido a  $I_T = 0.2$  nA y  $V_T = 0.8$  V,  $\text{RMS roughness} = 0.58$  y (b) Pirita luego de 10 min de *sputtering* con 0.5 keV de  $\text{Ar}^+$  y un *annealing* a 600K por un tiempo de 8 hr, adquirido a  $I_T = 0.08$  nA y  $V_T = 0.55$  V,  $\text{RMS} = 0.25$  [40].

En la Figura 2.26 (a) se muestra una imagen STM de topografía de una muestra de pirita antes del procedimiento de limpieza en UHV, adquirida en modo corriente constante con un *set point* de 0.20 nA, y voltaje *Bias* de 0.8 V. Puede observarse que la morfología de la superficie de mineral es rugosa. En la Figura 2.26 (b), presentamos una imagen STM topográfica de la superficie limpia de pirita, en ella se observa que la imagen está dominada por terrazas planas rectangulares, que están orientadas a lo largo del eje de simetría cristalográfica de la muestra. Estas terrazas están terminadas en su mayoría en bordes escalonados en un valor equivalente a la mitad de una celda unitaria (0.25 nm) [40].

## 2.6. Referencias

- [1] Chatarjii, D. *"The Theory of Auger Transition"*. Londres, Academia Press, 1976.
- [2] Ertl, G., Küppers, J. *"Low energy electrons and surface chemistry"*. Verlag Chemie, Weinheim, 1985.
- [3] Woodruff, D.P. *"Modern Techniques of Surface Science"*. Cambridge University Press, 1986.
- [4] Briggs, D. and Seah, M.P. *"Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy"*. Editorial John Wiley & Sons. 1987.
- [5] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E. *"Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy"*. Physical Review Letters, 49, 57-61, 1982.
- [6] Sáenz, J.J., García, N., Grütter, P., Meyer, E., Heinzelmann, H., Wiesendanger, R., Rosenthaler, L., Hidber, H.R. *"Observation of magnetic forces by the atomic force microscope"*. Journal Applied Physics, 62, 4293, 1987.
- [7] Young, R., Ward, J., Scire, F. *"The Topografiner : An Instrument for Measuring Surface Microtopography. Principle of Operation"*. Review of Scientific Instruments, 7, 999, 1972.
- [8] Rohrer, H. and Binnig, G. *"STM theory"*. Helv Physica Acta, 726, 1982.
- [9] Rohrer, H. and Binnig, G. *"STM"*. Surface Science, 17, 152-153, 1985.
- [10] Tersoff, J. and Hansma P. *"STM"*. Journal Applied Physics, 61, R1-23, 1987.
- [11] Moreno-López, J.C., Vidal, R.A., Passeggi, M.C.G., Ferrón, J. *"STM study of the initial stages of AlF<sub>3</sub> on Cu(100)"*. Physical Review B, 81, 75420, 2010.
- [12] Besocke, K. *"An easily operable scanning tunneling microscope"*. Surface Science, 181, 145-153, 1987.
- [13] Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J.M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., Baro, A. *"WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology"*. Review of Scientific Instruments, 78, 2007.
- [14] Ekvall, I., Wahlström, E., Claesson, D., Olin, H. *"Preparation and characterization of electrochemically etched Re tips for STM"*. Applied Surface Science, 353, 76-77, 1994.
- [15] Schiller, C., Koomans, A., van Rooy, T.L., Schönenberger, C., Elswijk, H.B. *"Decapitation of tungsten field emitter tips during sputter sharpening"*. Surface Science, 339, 2-7, 1995.
- [16] Johnson, D., Hilal, N. et al. *"Atomic Force Microscopy in Process Engineering"*. Butterworth-Heinemann, Oxford 1-30, 2009.
- [17] Nanotec, *"NANOTEC SPM User Manual"*, 2012.
- [18] Garcia, J.M., Asenjo, A., Garcia, D., Prados, C., Vazquez, M. *"Properties of amorphous magnetic materials by magnetic force microscopy"*. Journal of Non-Crystalline Solids, 287, 55-59, 2001.
- [19] Gomez, R. D., Pak, A. O., Anderson, A. J., Burke, E. R., Leyendecker, A. J., and Mayergoyz, I. D. *"Quantification of magnetic force microscopy images using combined electrostatic and magnetostatic imaging"*. Journal of Applied Physics 83, 6226, 1998.
- [20] Guggisberg, M., Bammerlin, M., Loppacher, Ch., Pfeiffer, O., Abdurixit, A., Barwich V., Bennewitz, R., Baratoff, A., Meyer E. H-JG. *"Separation of interactions by noncontact force microscopy"*. Physical Review B, 61, 2000, 2000.
- [21] Xiaobin, Zhu. *"Magnetic Force Microscopy Studies of Submicron and Nanoscale Magnet Arrays"*. Tesis doctoral, McGill University Canada, 2002
- [22] Grutter, P. H. J., Mamin, O.R. *"Magnetic Force Microscopy, Cap. 5 de: Scanning Tunneling Microscopy II"*, Eds.: R. Wiesendanger, H. J. Guntherodt, Springer Series in Surface Sciences, Heidelberg, 1992.

- [23] Briggs, D. and Seah, M. P. *“Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy”*. 6, 2010, 1984.
- [24] M. P. Seah WAD. *Surface Interface Anal.* 1979.
- [25] R. A. Baragiola. *“Electron emission from slow ion-solid interactions”*. In: Editorial Jhon Wiley & Sons Ltd, University of Virginia Engineering Physics Charlottesville, 22901, 1994.
- [26] Koropecski, R.R., Ferrón, J., Ruano Sandoval, G.D.. Patent Pending, P 090100486, February 12 (2009). Vol. 12. 2009. p. 2009.
- [27] Palmberg, P.W., Riach, G.E., Weber, R.E. NCMD. *“Handbook of Auger Electron Spectroscopy”*. Phys. Electronics Industries, Edina M, editor. 1972. 1976.
- [28] Musket, R.G., McLean, W., Colmenares, C.A., Makowiecki, D.M. WJS. *“Structural dynamics of surfaces by ultrafast electron crystallography: Experimental and theory”*. *Applied Surface Science*, 10, 143, 2006.
- [29] Eggleston, C.M., Ehrhardt, J.J., Stumm, W. *“Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics; an XPS-UPS, STM, and modeling study”*. *American Mineralogist*. 81, 1036–1056, 1996.
- [30] Wächtershäuser, G. *“Pyrite Formation, the First Energy Source for Life: a Hypothesis”*. *Systematic and Applied Microbiology*. 10, 207–210, 1988.
- [31] Rosso, K.M., Becker, U., Hochella, M.F. *“Atomically resolved electronic structure of pyrite {100} surfaces: An experimental and theoretical investigation with implications for reactivity”*. *American Mineralogist*. 84, 1535-1548, 1999.
- [32] Ferrer, I. J., Nevskaja, D. M., de las Heras C. *Solid State Commun.* 74, 913, 1990.
- [33] Calmano, W., Foerstner, U., Hong, J. *“Mobilization and Scavenging of Heavy Metals Following Resuspension of Anoxic Sediments from the Elbe River”*. *ACS Symp. Ser.* 550, 1994.
- [34] Nimick, D. A., Moore, J.N. *ACS Symp.* 550, 1994.
- [35] Luther, G. W., Kostka, J. E., Church, T. M., Sulzberger, B., Stumm, W., *“Seasonal iron cycling in the salt-marsh sedimentary environment: the importance of ligand complexes with Fe(II) and Fe(III) in the dissolution of Fe(III) minerals and pyrite, respectively”*, *Marine Chemistry*, 40, 81, 1992.
- [36] Rosso, K.M., Vaughan, D.J.. *“Reactivity of sulfide mineral surfaces”*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 61, 557-608, 2006.
- [37] Chaturvedi, S., Katz, R., Guevremont, J., Schoonen, M.A.A., Strongin, D.R. *“XPS and LEED study of a single-crystal surface of pyrite”*. *American Mineralogist*, 81, 261-264, 1996.
- [38] Andersson, K., Nyberg, M., Ogasawara, H., Nordlund, D., Kendelewicz, T., Doyle, C.S., *et al.* *“Experimental and theoretical characterization of the structure of defects at the pyrite FeS<sub>2</sub>(100) surface”*. *Physical Review B*, 70, 1-5, 2004.
- [39] Moslemzadeh, N., Tamara, M., Raval, R., Prior, D., Preston, M.R. *“Improved efficiency of the sputtering technique for pyrite surface and its effect on reduction of electron beam damage”*. *Surf Interface Anal.* 41, 1-5, 2009.
- [40] Pomiro, F., Candia, A.E., Montoro, S., Passeggi, M.C.G. (Jr), Ruano, G., Ferrón, J., *“Iron nanoparticles generation by ion bombardment on pyrite”*, *Journal of Physical Chemistry C*, 121, 26117–26124, 2017.

# Capítulo 3

## *Formación de NPs-Fe por bombardeo iónico*

---

### 3.1. Introducción

Múltiples estudios de muestras del suelo lunar (regolito), traídas por las sondas Apolo, han mostrado que sus granos están compuestos de una compleja microestructura. Estos granos son rocas, minerales simples y vidrios, de 1 a 1000 nm de tamaño, fragmentados de la superficie lunar por el continuo bombardeo de micrometeoritos. Los granos tienen una pátina superficial de pocas decenas de nanómetros (30 a 100 nm) producida por el bombardeo del viento solar (iones de  $\sim 450$  km/s, 1 keV/amu), compuesto de 95 % de protones de  $\sim 1$  keV, 4 % de  $\text{He}^{++}$  de  $\sim 4$  keV y flujos menores de átomos ionizados de C, O, Ne, Fe, etc. Observaciones, en microscopios electrónicos de alta resolución, muestran que la pátina incluye burbujas de gases debido a la acumulación de iones de origen solar implantados por encima del nivel de solubilidad, y nanopartículas de hierro (NPs-Fe) cristalinos de 1-10 nm de tamaño, embebidas en una matriz amorfa formadas por la incidencia del viento solar sobre el mineral olivino ( $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ) presente

en asteroides y el regolito lunar. Por el contrario, la pirita es sensible a la irradiación de electrones de baja energía [1], y se sabe que el bombardeo iónico produce *sputtering* preferencial que conduce a vacancias de S [2,3]. En este capítulo se expondrán los resultados relativos al estudio de la formación de estructuras de hierro durante el proceso de bombardeo con iones de  $\text{He}^+$ .

El impacto de los iones energéticos (simulando el viento solar) en los cuerpos inmersos en el espacio es el responsable del aspecto final de sus superficies. Si bien, este bombardeo determina la composición elemental final de la superficie, a partir del *sputtering* y la implantación [4,5], los impactos aislados son capaces de producir la rotura de los enlaces moleculares produciendo la creación de nuevas moléculas. Procesos químicos y físicos que reducen los minerales de azufre, tales como el choque de iones, pueden conducir a consecuencias sorprendentes, incluso relacionados con el origen de la vida como se ha propuesto [6]. Algunas de estas alteraciones se han determinado mediante mediciones ópticas realizadas a distancia [7] y otros han sido objeto de estudio por inspección directa de las muestras del espacio exterior, como en el caso del suelo lunar traído a nuestro planeta [8,9]. En el pasado, se han realizado experimentos para obtener información sobre los efectos del viento solar, ya que el vacío del espacio, así como las condiciones de viento solar hoy en día puede obtenerse con relativa facilidad en cualquier laboratorio de física o química de superficies. Por lo tanto, varios experimentos de irradiación sobre superficies minerales que han sido publicados muestran, por ejemplo, la reducción de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^0$  por bombardeo energético con iones de  $\text{H}^+$  y  $\text{He}^+$  [9,10]. El proceso de generación de nanopartículas (NPs) ocurre de manera espontánea por acción del viento solar en minerales que contienen hierro en el vacío del espacio. Sin embargo este proceso puede ser simulado en la tierra mediante sistemas en UHV y haces iónicos que son de uso común en ciencia y técnicas de superficie.

En trabajos recientes [11,12], nuestro grupo ha estudiado los mecanismos de difusión que rigen la formación de nanoestructuras de  $\text{CuN}$  sobre  $\text{Cu}(100)$  bajo bombardeo iónico de  $\text{N}^+$  [13,14]. Dentro de este contexto, se realizan experimentos en los que se trabaja en condiciones de viento solar, sin aire (en UHV) para simular las condiciones astrofísicas, que implica la implantación de iones y pulverización catódica. Así con la misma configuración experimental, podemos adquirir conocimientos acerca de los mecanismos de formación de nanoestructuras bajo el bombardeo de iones, los mecanismos microscópicos de reducción de metales y la segregación de superficie que determinan los aspectos finales de cuerpos astrofísicos.

Dado el bajo coeficiente de erosión del He y su rango de penetración, las NPs se generan ya embebidas en el material dieléctrico. La relación entre el tamaño de las NPs-Fe, las condiciones de bombardeo, condiciones de la muestra y su estabilidad, son los tópicos a discernir a lo largo de este capítulo.

Para llevar a cabo las experiencias se seleccionó a la pirita como sustrato ( $\text{FeS}_2$ ) por varias razones: (i) es un mineral abundante, natural y de bajo costo; (ii) es diamagnético y semiconductor en su forma

nativa; (iii) es materia prima para la producción de hierro y ácido sulfúrico; (iv) es materia de estudio en las ciencias básicas en un amplio espectro de temas que van desde la bioquímica primordial [6,15,16] al desarrollo de semiconductores a escala nanométrica [17]; (v) desde el punto de vista astrofísico, la presencia de  $\text{FeS}_2$  en meteoritos se remonta al planeta Marte; incluso se ha ligado a la posible existencia de agua y la actividad volcánica en las primeras etapas de la formación de dicho planeta y al polémico descubrimiento de microorganismos fosilizados en el famoso asteroide ALH84001 [18].

En este capítulo se combinan estudios realizados con tres técnicas de caracterización superficial, donde cada una de ellas aporta un conocimiento específico para dilucidar y comprender los procesos físicos y químicos que ocurren en el sistema de análisis.

La Espectroscopia de Emisión de Fotoelectrones inducida por Rayos-X (XPS, del inglés *X-ray photoelectron spectroscopy*), es una técnica que permite determinar la composición de la muestra y caracterizar las variaciones en el estado químico, es una espectroscopia semi-cuantitativa y de baja resolución espacial que se utiliza para estimar la estequiometría, estado químico y Borde de Fermi.

La Microscopía de Efecto Túnel (STM, del inglés *Scanning Tunneling Microscopy*) junto a la Espectroscopia de Efecto Túnel (STS, del inglés *Scanning Tunneling Spectroscopy*), son técnicas indispensables en investigaciones actuales en el campo de la nanotecnología, la nanoelectrónica y ciencias de superficie. La principal diferencia entre el STM y los demás microscopios es que éste no utiliza partículas libres, sino electrones ligados que ya existen en la muestra. Debido a su resolución atómica y molecular, el STM puede mostrar características eléctricas de una región con distintos nanomateriales mediante STS. Las propiedades electrónicas de NPs son fuertemente dependientes de su tamaño y de ligandos de moléculas las cuales determinan las bandas de energías [19,20]. Una variedad de propiedades químicas puede ser diseñada por la selección y el control de las moléculas que rodean a las NPs en la superficie, esta funcionalización se utiliza ampliamente para mejorar propiedades físicas y químicas de la superficie metálica, proporcionando ciertas ventajas que conducen a aplicaciones prácticas para NPs sintetizadas en dispositivos electrónicos de estado sólido. Algunas de las aplicaciones que se han reportado son: transistores de un solo electrón (SET, del inglés *Single-Electron Transistors*) [21-25], conmutadores [26] y diodos emisores de luz [27]. Para diseñar estos nanodispositivos, es necesario evaluar las propiedades intrínsecas de una sola NP, tales como la conductividad y el efecto túnel cuántico, otros fenómenos como el bloqueo de Coulomb (CB, del inglés *Coulomb Blockade*) han sido reportados recientemente a temperatura ambiente así como a bajas temperaturas. El efecto de CB, que se profundizará en la sección 3.3.2.3., puede entenderse en términos de puntos cuánticos en donde los electrones se encuentran confinados en una región espacial tan pequeña que cuando un electrón ingresa a la zona, inhibe la entrada de otros electrones debido a la fuerte repulsión localizado en el sistema y al acople débil hacia los electrodos. Es por esto que, STM y STS son las técnicas más adecuadas para obtener simultáneamente una imagen y sus propiedades eléctricas en un solo punto.

La Espectroscopia de Electrones Auger (AES, del inglés *Auger Electron Spectroscopy*) es una de las técnicas más utilizadas en el estudio de la composición química de superficies sólidas [28]. La alta sensibilidad superficial, a las primeras capas atómicas (desde 1 a 8 monocapas aproximadamente), es consecuencia del corto camino libre medio inelástico ( $\lambda$ ) de los electrones en el sólido, el cual para las energías utilizadas en AES (5-2000 eV) cae dentro del rango de 5-50 Å. Esta técnica, como se discutió en el Capítulo 2, prevé contribuir a nuestros estudios mediante el proceso de erosión iónica en profundidad (*depth profiling*) para extender la técnica a un volumen acotado del bulk del sustrato.

### 3.2. Condiciones experimentales

**Muestras.** Como ya se describió en el Capítulo 2, las muestras de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) son cristales naturales proporcionados por Manchester Minerals, UK. Para llevar a cabo los experimentos, los cubos de pirita se cortaron en placas de  $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 0.1\text{cm}$ , eligiendo para las mediciones el lado plano, brillante y uniforme. Aunque se sabe que los cubos de pirita son monocristales naturales que exponen la cara (100) [29], no se llevó a cabo ninguna caracterización para comprobar su cristalinidad. Se realizó un pre-tratamiento por inmersión durante 20 minutos en etanol anhidro en un baño ultrasónico manipulándolo con cuidado para evitar cualquier alteración mecánica o química de la superficie natural fuera de la cámara experimental.

**STM.** Para lograr una superficie de pirita atómicamente limpia en UHV para los experimentos de STM se siguió el método descrito en detalle en trabajos anteriores [2,3,17,29,30], que consiste en un bombardeo iónico de baja energía con  $\text{Ar}^+$  a 500 eV seguido de un recocido a 600 K.

**AES.** Para los experimentos en AES, se llevó a cabo una pequeña modificación con el fin de acortar tiempos experimentales, es decir, previo al método de limpieza realizado en STM, se realizó un bombardeo inicial con iones  $\text{Ar}^+$  de 500 eV durante 7 minutos para eliminar la contaminación de C y O en la muestra. El corto tiempo de *sputtering* inicial con  $\text{Ar}^+$  fue para evitar inducir cambios estructurales en las muestras. Cabe aclarar, que en STM también se realizó este mismo procedimiento de limpieza para corroborar que ambas preparaciones llevan a superficies iniciales con iguales características (ver Figura 3.11). Guevremont *et al.* [31,32], llevaron a cabo la reducción del C y O por debajo de la sensibilidad de AES mediante *sputtering* con iones de  $\text{He}^+$  a una energía cinética de 1000 eV, sin embargo, en nuestro caso, este método no se puede aplicar ya que estamos estudiando la generación de NPs-Fe en pirita por bombardeo con iones  $\text{He}^+$  de energías comparables.

**XPS.** Las mediciones de XPS se llevaron a cabo en un espectrómetro comercial VG dentro de una cámara de ultra alto vacío (UHV) con una presión base de  $1 \times 10^{-9}$  mbar. Los espectros se registraron con un analizador hemisférico de energía electrostática ( $r = 10$  cm) y radiación de rayos X de la línea de  $\text{Al K}\alpha$  (1486.6 eV). Se utilizó un haz de iones de  $\text{He}^+$  a 4.5 keV de energía cinética, incidiendo en un ángulo de  $60^\circ$

referido a la normal de la superficie. El área impactada fue de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  afectando a toda la muestra. La densidad de corriente del haz se midió con una copa de Faraday y se mantuvo constante a lo largo del experimento en  $5.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . La dosis de iones acumulada al final del experimento (3840 seg) fue de  $1.3 \times 10^{17}$  iones/ $\text{cm}^2$ . Se observó una ligera carga en la superficie, desplazando los picos sin afectar sus formas de línea. La condición de carga se controló y posteriormente se corrigió, como de costumbre, determinando la posición del pico del C 1s en cada espectro.

En este trabajo se estudiará la reducción de pirita inducida por iones, por lo tanto en primer lugar se comprobará que la muestra no sufra un proceso de degradación bajo el bombardeo con rayos X. Para ello, se tomaron espectros XPS continuos durante 8 horas, donde no se observaron cambios en la forma de línea ni en el Fe ni en S, confirmando de esta manera que las alteraciones ocasionadas por los fotones pueden despreciarse.

**Algoritmo Doniach-Sunjic.** Para analizar el cambio químico en la superficie de la pirita, se utilizó la técnica estándar de ajuste para espectros XPS; el algoritmo Doniach-Sunjic (DS) [33] pre-condicionado (como de costumbre) con un ancho Lorentziano fijo de 0.20 y 0.15 eV para la forma de línea de Fe y S respectivamente y una sustracción de fondo de tipo Shirley.

**Fe  $2p_{3/2}$ .** Se realizó el ajuste de una superficie atómicamente limpia de Fe metálico (99,9%) para obtener la forma de línea de este compuesto. Los parámetros obtenidos se muestran en la Tabla 3.1. En el ajuste del conjunto de datos de pirita incluimos la componente del Fe metálico (F2) obtenida anteriormente y dejamos libre la intensidad y posición para minimizar el  $\chi$  cuadrado, pero permaneciendo fijos los parámetros de definición de forma, es decir el ancho gaussiano y la asimetría. De manera similar, se obtuvo el ancho gaussiano para el componente simétrico correspondiente a la pirita no alterada (F1 en la Figura 3.3 (a)) y se utilizó este valor para ajustar al resto del conjunto. Los componentes menos intensos se contabilizaron con una sola forma de línea simétrica con ancho, posición o intensidad gaussiana no restringida.

**Doblete S 2p.** Se ajustó el conjunto de espectros en la región S 2p usando una forma de línea predefinida que toma en consideración la relación 1:2 en las intensidades de S  $2p_{1/2}$  a S  $2p_{3/2}$  y un *splitting* del spin orbita (SOS) fijo (1.18 eV) para los componentes de doblete simétricos. De la pirita inalterada se obtuvo el ancho gaussiano del doblete principal S1, de la misma manera, se obtuvo este parámetro y la energía de ligadura relativa (respecto al componente S1) de los dobletes adicionales (S2 y S3) utilizando el espectro en el que fueron máximos (Figura 1 (c) panel de la derecha). Estos valores se mantuvieron fijos para el ajuste del resto del conjunto.

Muestra	S 2p				Fe 2p <sub>3/2</sub>				
	Comp	Ancho Gaussiano (eV)	Ancho Lorentziano (eV)	BE (eV)	Comp	Ancho Gaussiano (eV)	Ancho Lorentziano (eV)	Asimetría	BE (eV)
Hierro puro						1.26		0.48	706.96
Pirita bombardeada	S1	0.99	0.15	162.53 (0.03)	F1	0.82 (0.07)	0.2	0	707.09 (0.03)
	S2	1.65		161.95 (0.03)	F2	1.26		0.48	706.89 (0.03)
	S3	1.25		160.96 (0.03)	F3	3.17 (0.13)		0	709.57 (0.12)

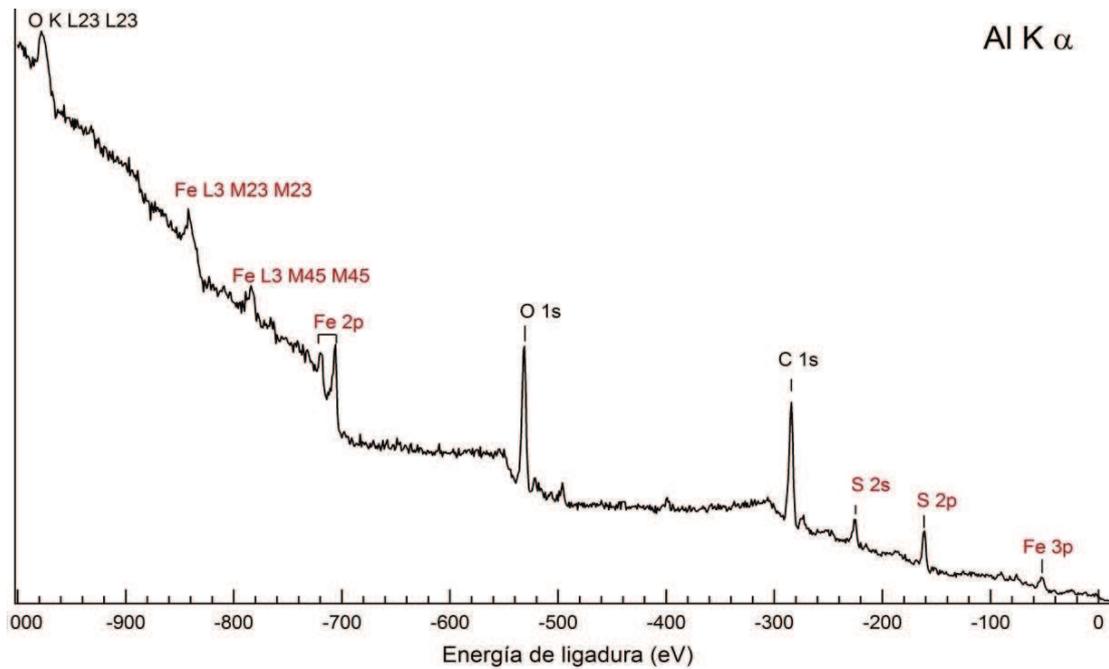
**Tabla 3.1:** Parámetros obtenidos del ajuste DS para los datos experimentales de XPS.

### 3.3. Caracterización de muestras modificadas por irradiación iónica

#### 3.3.1. Cambios químicos: XPS

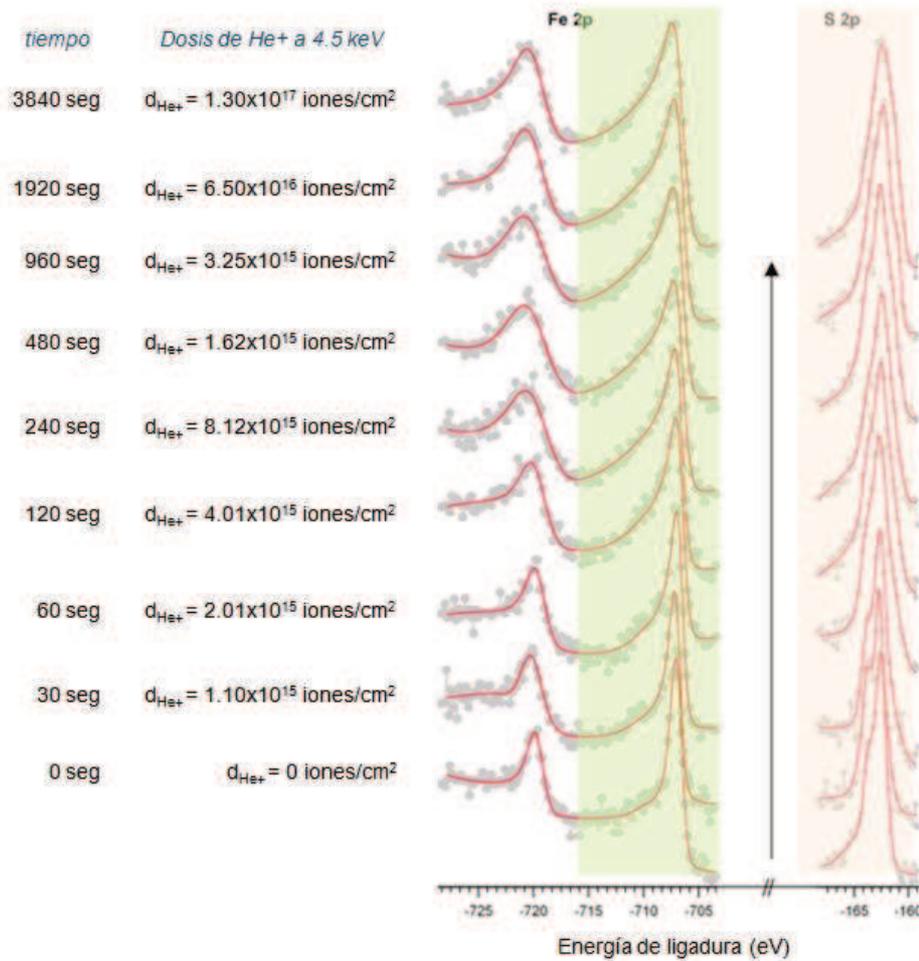
En esta etapa experimental, el objetivo está centrado en el efecto de la interacción ión-sustrato. Para estas pruebas, como ya se ha explicado anteriormente, se realizó una limpieza química suave del sustrato, sumergiéndolo en etanol anhidro en un baño ultrasónico durante unos minutos. Se evitó cualquier procedimiento de limpieza superficial basado en bombardeo iónico, de baja energía con  $He^+$  o  $Ar^+$ , y recocido a baja temperatura (600 K) [29,34] ya que sólo estamos interesados en estudiar la reducción inducida por los iones de la pirita.

El espectro XPS mostrado en la Figura 3.1, revela la presencia de hierro y azufre, como así también cantidades elevadas de C y O, como es habitual con materiales recientemente introducidos en una cámara de UHV desde presión atmosférica. Los estudios de XPS de las superficies de pirita clivada en vacío y aquellas que reaccionan con gases atmosféricos y soluciones acuosas demuestran que, para las superficies sometidas a oxidación, la presencia del agente oxidante no es suficiente para alterar las formas de líneas de fotoemisión de Fe 2p y S 2p [35-41]. Estos estudios muestran que la acumulación de especies que contienen oxígeno en la superficie del mineral no indica necesariamente la oxidación de Fe o S, o la formación de especies químicas de Fe-O y S-O.



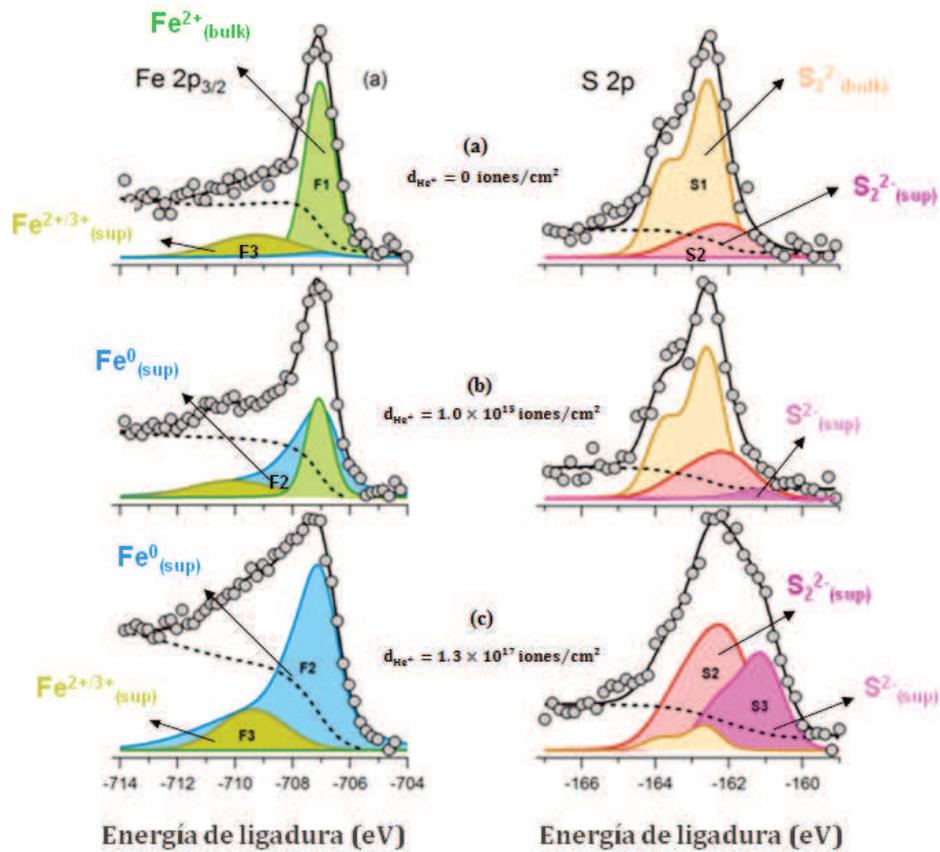
**Figura 3.1:** Espectro XPS correspondiente a una muestra de pirita (100) con rayos X de la línea  $K\alpha$  de Al (1486.6 eV).

Con el fin de caracterizar de manera correcta el estado inicial de la muestra de pirita, se adquirieron las líneas de fotoemisión correspondientes a Fe 2p y S 2p del sustrato antes del proceso de bombardeo con iones de  $\text{He}^+$ . En la Figura 3.2 se muestra un conjunto de estos espectros en detalle donde se observa el efecto de la dosis creciente de bombardeo con iones de  $\text{He}^+$  a 4.5 keV. Los tiempos de exposición se adoptaron en una serie de potenciales, es decir, a 30 seg, 60 seg, 120 seg, ..., 3840 seg.



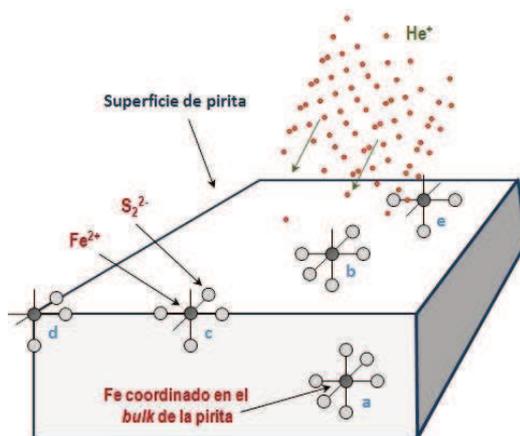
**Figura 3.2:** Espectros de fotoemisión de Fe 2p (izq) y S 2p (der). La flecha indica la dirección del incremento de la dosis de  $\text{He}^+$  a 4.5 keV con una fluencia de  $5.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

En la Figura 3.3 se presenta a una serie de espectros de XPS de Fe  $2p_{3/2}$  y S 2p donde se observa la evolución con la dosis (creciente) de bombardeo con iones de  $\text{He}^+$ . Los cambios en las formas de líneas de ambas señales muestran evidencia de importantes alteraciones en la composición química de la superficie de la pirita. Es así que el doblete S 2p (162.4 eV) inicialmente bien definido se ensancha de manera apreciable, aumentando su intensidad hacia menores energías de ligadura (BE), el Fe  $2p_{3/2}$  experimenta un notable incremento de la cola de alta energía de ligadura.



**Figura 3.3:** Serie seleccionada de espectros XPS Fe  $2p_{3/2}$  (izq) y S  $2p$  (der) de una superficie natural de pirita que refleja el efecto de la dosis creciente de  $\text{He}^+$  a 4.5 keV. El mejor ajuste DS de cada espectro se ilustra mediante la curva (línea completa) que intercepta los datos experimentales (puntos grises completos). F1: pico de  $\text{Fe}^{2+}$  del volumen, F2: pico del Fe metálico, F3: pico de los estados  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  de la superficie. S1: pico de  $\text{S}_2^{2-}$  del volumen, S2: pico  $\text{S}_2^{2-}$  de superficie y S3:  $\text{S}^{2-}$ . La curva en línea de puntos corresponde al fondo de Shirley.

El espectro del Fe  $2p_{3/2}$  (izq) muestra un pico muy intenso casi simétrico centrado a una energía de ligadura  $\sim 707$  eV, y una cola en forma de cuña que se extiende hasta  $\sim 711$  eV. La señal de Fe es notablemente similar a la medición realizada en otros laboratorios de superficies de pirita clivada en vacío [37,42,43]. Mientras que el pico a  $\sim 707$  eV representa la contribución coordinada octaédrica ( $O_h$  simetría)  $\text{Fe}^{2+}$  de los sitios en el volumen de la pirita (componente F1) [35,37,41,42], la cola a alta energía de ligadura del espectro está compuesto principalmente de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  que son contribuciones de estados de la superficie (componente F3) [43]. En la Figura 3.4 se presenta un esquema ilustrando los estados de Fe y S en el *bulk* y en la superficie de la pirita.



**Figura 3.4:** Esquema representativo de: (a) el estado  $\text{Fe}^{2+}$  coordinado octaédrico en el volumen de la pirita, (b) en la superficie limpia de pirita, (c) en el borde de un escalón, (d) en una esquina. El anión disulfuro está representado por un círculo claro. El  $\text{Fe}^{2+}$  central se considera  $\text{sp}^3\text{d}^2$  hibridado y coordinado octaédricamente. (Esquema obtenido de la referencia [43])

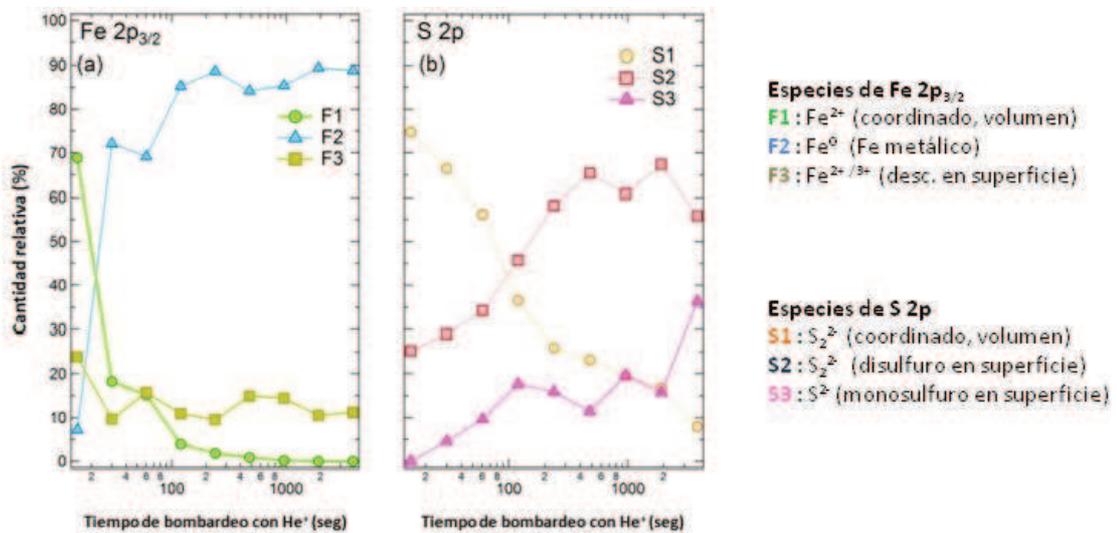
Debido a que todos los electrones de valencia del  $\text{Fe}^{2+}$  situado en el volumen están apareados (configuración de bajo spin y comportamiento diamagnético), un simple singlete de fotoemisión debería aparecer a una energía de ligadura de  $\sim 707$  eV. Sin embargo, la simetría rota de  $\text{Fe}^{2+}$  localizada en la superficie, bordes y esquinas divide las energías de los orbitales d, permitiendo una promoción de electrones  $d_{xy}$  a los orbitales  $d_z^2$ . Esta promoción convierte a los cationes  $\text{Fe}^{2+}$ , que se hallan situados en las superficies, en paramagnéticos (configuración de alto spin o intermedio), y como resultado de esto las señales de fotoemisión están asociados a multipletes [43]. El estado superficial  $\text{Fe}^{3+}$  es necesariamente paramagnético y sus picos de fotoemisión también se encuentran asociados a multipletes. Aunque podemos identificar dos componentes (F1 y F3 en la Figura 3.3 (a)), la resolución de energía no es suficiente para discriminar todos los multipletes contenidos en el componente F3 de menor intensidad. A pesar de lo complejo que puede resultar el análisis de la estructura de Fe 2p en la pirita, no hay posibilidad de confundir ninguno de estos picos con estados de óxido de Fe. De hecho, los estados superficiales de Fe-O están centrados cerca de 710 - 712 eV [44] y a lo largo de todo el proceso de bombardeo no se detecta la presencia de óxidos de hierro.

El espectro S 2p mostrado en el panel derecho de la Figura 3.3 (a) se adquirió de manera simultánea al espectro del Fe 2p. Este espectro muestra dos contribuciones [42,45]. En la estructura de la pirita, cada átomo de S está coordinado tetraédricamente, es decir, el átomo de S está unido a otro átomo S y a tres  $\text{Fe}^{2+}$  para formar dímeros SS. El efecto de la superficie, los bordes y las esquinas en el caso de azufre se refleja por la aparición de una señal a una energía de ligadura de  $\sim 161.8$  eV (componente S2) [43]. El espectro de S 2p en las superficies de pirita clivada en vacío muestra también un tercer componente, asociado a la especie mono-sulfuro ( $\text{S}^{2-}$ ) [37,42,43]. Esta especie se genera por la fractura del enlace SS en el anión disulfuro, la cual está razonablemente ausente en nuestra superficie natural de pirita. Sin embargo, este componente aparece ni bien se inicia el bombardeo, como se puede observar a lo largo de

la columna derecha de la Figura 3.3. Por otro lado, no hay rastros de compuestos de SO (región 165 - 168 eV) [40] por lo tanto no hay oxidación de azufre en la superficie de pirita inicial, ni a lo largo del proceso de bombardeo, consistente con los resultados de hierro.

En la Figura 3.3 (b) se observa como el bombardeo iónico con  $\text{He}^+$  interrumpe rápidamente el entorno químico de los átomos de hierro y azufre, es decir, una dosis de  $1.3 \times 10^{15}$  iones/ $\text{cm}^2$  son suficientes para ver claramente la aparición de la señal del monosulfuro  $\text{S}^{2-}$  (S3) y Fe metálico (F2). La composición final de la superficie se caracteriza en su mayor parte por Fe metálico (F2) y una mezcla de monosulfuro  $\text{S}^{2-}$  (S3) y disulfuro (S2), y poca señal de disulfuro procedente de los sitios tetraédricos originales no alterados (S1).

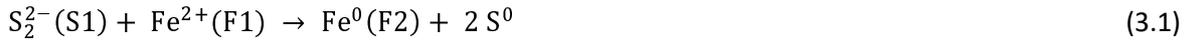
En la Figura 3.5 se muestra cuantitativamente la evolución de la cantidad relativa de cada componente de las señales 2p de Fe (Figura 3.5 (a)) y S (Figura 3.5 (b)) en función del tiempo de bombardeo. Los enlaces iónicos  $\text{Fe}^{2+}\text{-S}_2^{2-}$  están continuamente rompiéndose y esto se ve reflejado en el descenso de la cantidad relativa de los componentes del volumen  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{S}_2^{2-}$ , F1 y S1 respectivamente. Esto último está acompañado del aumento de la cantidad relativa de S2 ( $\text{S}_2^{2-}$  no coordinado) y de la aparición de F2 (Fe metálico) y S3 (monosulfuro  $\text{S}^{2-}$ ). La variación de F3 es más pequeña. Como se puede observar en la Figura 3.5 (a), el hierro cambia su estado de oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{FeS}_2$  a  $\text{Fe}^0$ , y esto ocurre junto con el crecimiento de la contribución S2 y S3 para el azufre (Figura 3.5 (b)).



**Figura 3.5:** Evolución de la cantidad relativa en función del tiempo de bombardeo de cada componente de las señales 2p del Fe (a) y del S (b) obtenidas mediante el ajuste con el algoritmo DS.

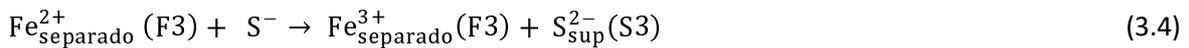
Para explicar la evolución de las cantidades relativas de las diferentes especies, en particular la del hierro metálico (F2); podemos considerar la transferencia del par de electrones, durante la ruptura del

enlace S-S en el anión separado, al catión y la consecuente formación de dos átomos S<sup>0</sup> y Fe metálico, de acuerdo con la siguiente reacción:



Puesto que la presión de vapor de S<sup>0</sup> elemental es muy alta, la especie puede sublimar de la pirita a causa del bombardeo en el ambiente UHV o, a su vez, reaccionar con un dímero subyacente (S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, S2 en la Figura 3.2) para producir polisulfuro (S<sub>3</sub><sup>2-</sup>) en la superficie [18,42]. En nuestras mediciones no se observó presencia de estas especies.

Se sabe que el ión S<sup>-</sup>, originado durante la disociación homolítica del dímero S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, es muy inestable [42] y que se recombina rápidamente de acuerdo con las siguientes cinéticas posibles:



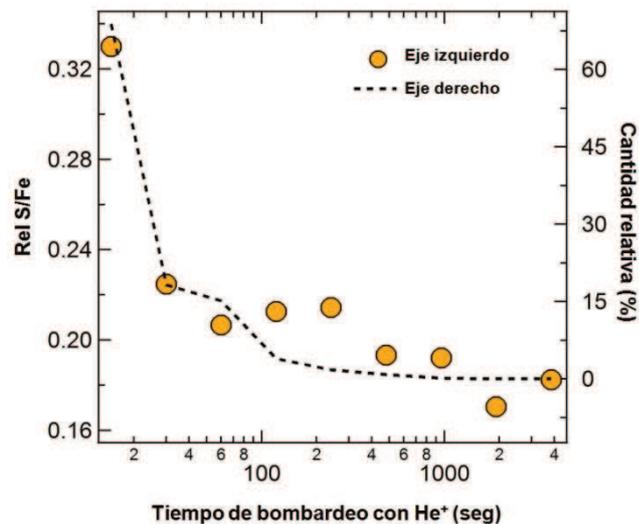
En la Figura 3.5 el proceso aparece inicialmente gobernada por la Ec. 3.1, con la producción (y la sublimación, reacción superficial) de S<sup>0</sup> elemental, impulsando la cinética hacia la producción de Fe metálico. En esta primera etapa, se observa un aumento simultáneo de las concentraciones de las componentes S2 y S3 (S<sub>2</sub><sup>2-</sup> y S<sup>2-</sup> superficiales, respectivamente) a expensas de S1 (Ec. 3.3). La velocidad de crecimiento en esta fase inicial (0 seg < t < 120 seg) para ambos componentes es aproximadamente la misma, indicando que las reacciones en las Ecs. 3.2, 3.3 y 3.4 ocurren con cinéticas similares.

A medida que el bombardeo continúa (120 seg < t < 1800 seg), el crecimiento S3 se estanca y el proceso está dominado por la producción de S2. En este régimen intermedio la reacción en la Ec. 3.3 prevalece. Con la progresión del daño de la estructura cristalina (dosis > 2 x 10<sup>16</sup> iones/cm<sup>2</sup>), el mecanismo descrito por la Ec. 3.2 y la Ec. 3.3 es menos probable, es decir, se observa una saturación de la señal de S2. En esta etapa final la generación de dos S- producto de la separación de S<sub>2</sub><sup>2-</sup> es menos probable, por lo tanto el proceso está gobernado por la cinética de la Ec. 3.4.

En la Figura 3.5 se observa que la correlación entre S1 y F1 sugiere que tanto S<sub>2</sub><sup>2-</sup> como Fe<sup>2+</sup> se convierten de manera similar, dando la evidencia que la Ec. 3.1 describe la evolución global principal pero, al mismo tiempo, no existe el único proceso activo. Según esto la desaparición de F1 y S1 debería estar en fase, sin embargo, en la Figura 3.5 podemos ver una caída más rápida del componente relacionado al Fe que al S. Este comportamiento puede explicarse desde el punto de vista de la profundidad de escape del fotoelectrón. Debido a que la energía cinética de los fotoelectrones del S es un 50% mayor a los fotoelectrones del Fe, la profundidad de escape será mayor en el S que en el Fe (3.2 nm frente a 2.2 nm

respectivamente) [46]. Por otra parte, el alcance en profundidad está limitado por la gama de los iones de He el cual se estimó alrededor de 30 nm [47]. Por lo tanto, si exploramos el sustrato más profundo con S que con Fe, es completamente razonable que el Fe alcanza su valor final antes.

Independientemente de la profundidad de muestreo diferencial y la falta de uniformidad de los cambios que podrían explicar la diferencia en la evolución de las especies coordinadas (F1 y S1), nuestro modelo prevé, en las Ecs. 1 y 2, una disminución en la relación de evolución de S a Fe. Esto es coherente debido al *sputtering* preferencial de S [3]. En la Figura 3.6, puntos sombreados, se muestra la relación de intensidad S / Fe obtenida del ajuste DS en función del tiempo de irradiación. La tendencia descendente coincide aproximadamente con la evolución de la especie F1, observada en la Figura 3.5, sugiriendo el papel importante que juega el mecanismo propuesto en la Ec. 1 en donde F1 (S atómico) es un reactivo (producto).

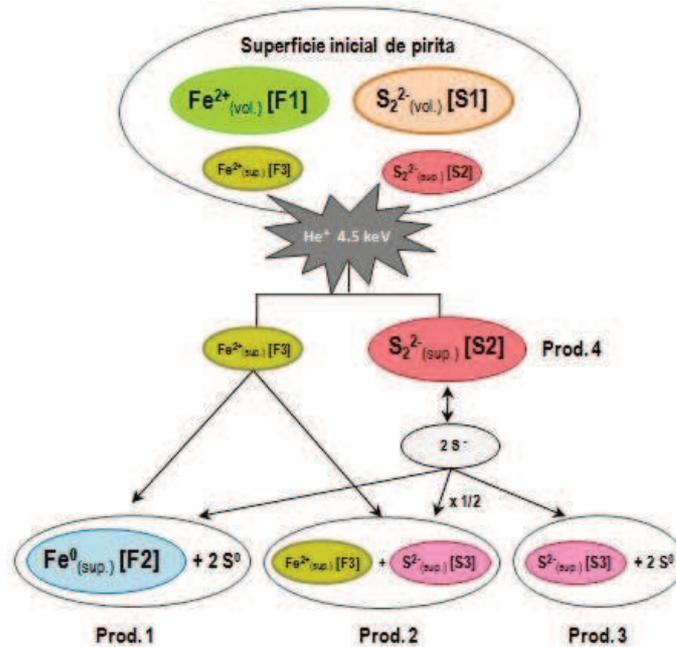


**Figure 3.6:** Relación de intensidad S / Fe (puntos, eje izquierdo) y la cantidad relativa del componente F1 ( $\text{Fe}^{2+}$  del volumen de la pirita) (línea discontinua, eje derecho) obtenida del ajuste DS en función del tiempo de irradiación con iones  $\text{He}^+$ .

Como hemos visto hasta ahora, XPS es una herramienta poderosa para obtener información sobre el estado químico y composición relativa de la superficie. Sin embargo, hay algunas dificultades que son dignas de señalar. En primer lugar, el enfoque habitual en la deconvolución de DS para la señal de Fe 2p en pirita sólo ha tomado en consideración el componente 3/2 del doblete, como en la primera parte de nuestro análisis. Existen razones prácticas que dificultaron el ajuste de todo el doblete de 2p del Fe.

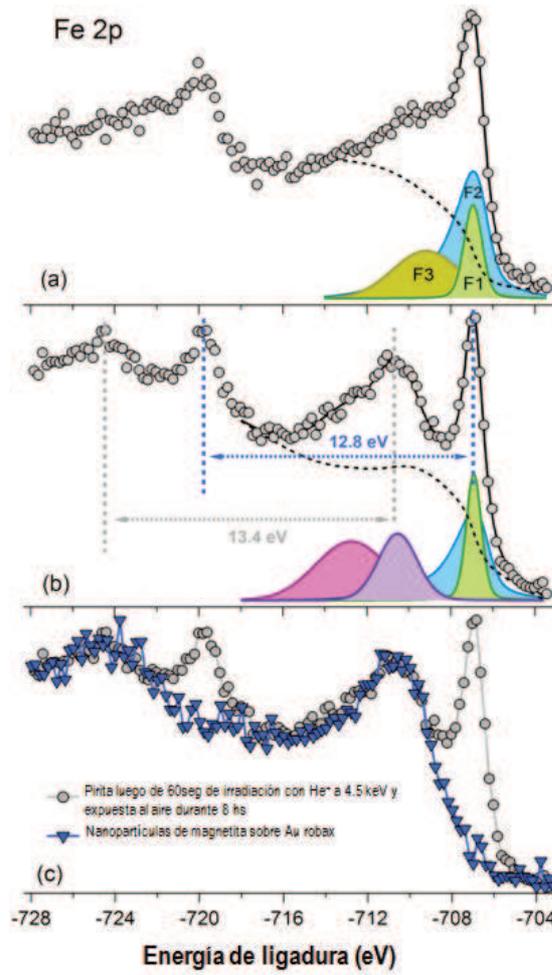
Para resumir y aclarar las posibles vías de descomposición de pirita durante la irradiación  $\text{He}^+$ , representamos en el Esquema de la Figura 3.7 los posibles mecanismos de relajación espontánea de S<sup>-</sup> propuesta por Nesbitt (Ec. 2-4) [42]. En el mismo esquema también se incluyen los procesos asistidos por energía que pueden tener lugar durante la irradiación. Parece ser un supuesto aceptado de que el ion energético rompe tanto los fuertes enlaces iónicos ( $\text{Fe}^{2+} - \text{S}_2^{2-}$ ) como los débiles en el anión molecular. Esta

primera etapa es confirmada por nuestras observaciones de que la extinción de F1 y el aumento de S1 siguen aproximadamente la cinética explicada en la Figura 3.5. Después de la evolución de  $\text{Fe}^{2+}$  (F1), éste puede reducirse (producto 1 en la Figura 3.7) en un proceso asistido, o bien oxidarse produciendo  $\text{S}^{2-}$  (S3) (producto 2 en la Figura 3.7). Observamos que el componente S3 no cambia significativamente durante los primeros minutos de irradiación, pero la señal de hierro asociada a F2 sube rápidamente.



**Figura 3.7:** Esquema de un resumen gráfico de la probable reacción química que tiene lugar en la superficie de pirita durante el bombardeo iónico con  $\text{He}^+$ .

Aunque nuestro modelo propuesto es consistente con los resultados experimentales, tenemos experimentos adicionales independientes que ayudan a confirmar la generación de Fe metálico. Basado en el hecho de que mientras el Fe se oxida rápidamente en aire seco, la pirita es más bien inerte en las mismas condiciones [39], realizamos una experiencia de oxidación para obtener soporte adicional a nuestro modelo. Nuestra muestra inicial fue pirita alterada por bombardeo iónico de manera que se obtuvieron cantidades similares de especies de azufre ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{FeS}_2^*$ ) y especies de hierro ( $\text{Fe}^*\text{S}_2$  y  $\text{Fe}^0$ ). Esta condición se logra bombardeando la muestra durante 60 seg (no se muestra). Después del bombardeo, la muestra se retiró de la cámara de UHV quedando expuesta durante 8 horas en aire seco a presión atmosférica. En la Figura 3.8 se representan los espectros de XPS para las muestras bombardeadas (a) y post-oxidadas (b). También se incluyó el espectro correspondiente a NPs de magnetita (c) como referencia.



**Figura 3.8:** Espectros XPS de Fe2p de pirita: (a) después de una dosis de  $2 \times 10^{15}$  iones/cm<sup>2</sup> de He<sup>+</sup>, (b) seguido de 8 h de oxidación al aire. El mejor ajuste de DS del pico de Fe2p<sub>3/2</sub> se ilustra mediante la curva (línea completa) que intercepta los puntos de los datos experimentales (puntos grises completos). La curva de línea de puntos es el fondo de Shirley. (c) con una dosis de  $2 \times 10^{15}$  iones/cm<sup>2</sup> de He<sup>+</sup> y oxidada y, espectro de XPS de Fe2p de NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sembradas sobre un sustrato de Au robax.

El ajuste de DS del espectro Fe 2p<sub>3/2</sub> muestra tres señales con la misma forma de línea que las de la Figura 3.3, con un componente F3 centrado alrededor de 709.2 eV y un ancho de 3.6 eV. Después de la oxidación, esta forma de línea cambia a una señal más definida, con prominentes picos anchos alrededor de 710.5 y 712.4 eV, respectivamente. El *splitting* para estos nuevos dobletes es 13.4 eV.

Leveneur *et al.* [48] han observado la misma forma de línea mediante XPS de alta resolución para muestras de nanopartículas de hierro (NPs-Fe) oxidadas embebidas en SiO<sub>2</sub>, los autores asocian el pico de 710.8 eV a la formación de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) alrededor de las NPs (en la interfaz SiO<sub>2</sub> NP-Fe) y las estructuras a mayores energías de ligadura (cercanos a 712.6 eV) a picos *shake up* característicos de Fe<sup>3+</sup> y Fe<sup>2+</sup>. Para poder realizar una comparación directa, realizamos mediciones XPS de nanopartículas de magnetita (NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) depositadas sobre un sustrato inerte (oro robax). En la Figura 3.8 (c) se muestra la comparación de ambos espectros, es decir, Fe 2p para la pirita bombardeada-oxidada y de NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> depositadas sobre oro. Por lo tanto, podemos asegurar que el bombardeo con He<sup>+</sup> genera hierro metálico,

y que los picos XPS que aparecen después del proceso de oxidación de la pirita bombardeada corresponden realmente al óxido de hierro.

Los resultados, resumidos en la Figura 3.8, proporcionan una fuerte evidencia que apoya nuestras ideas iniciales, es decir: (i) la baja reactividad de la pirita, (ii) la alta reactividad del hierro metálico (la mitad del componente F2 se ha oxidado) y (iii) la combinación química total con el oxígeno del  $\text{Fe}^{2+/3+}$  separado. Por lo tanto, podemos asegurar que el bombardeo con iones de  $\text{He}^+$  genera hierro metálico, y que este hierro se oxida después de la exposición al aire. Aunque la forma de línea XPS de este hierro oxidado es en gran parte consistente con la de las  $\text{NP-Fe}_3\text{O}_4$  (Figura 3.8 (c)), no podemos afirmar que no obtengamos ni magnetita ni nanopartículas. También está claro, por otra parte, que estos resultados no excluyen esta posibilidad, y nos animan a continuar con estos experimentos. Otro resultado interesante que hemos demostrado es que la matriz de pirita no impide la oxidación del hierro metálico formado. Así, en el caso de que queramos mantener el hierro reducido como metálico, deberíamos pensar en la posibilidad de la deposición de una película de revestimiento pasivante.

Una vez dilucidado el rol del bombardeo iónico sobre la química de la pirita, resta analizar la distribución, morfología y características magnéticas de las estructuras de hierro (o de sus óxidos cuando se expone el sistema al medio ambiente). Como se mencionó al principio de este capítulo las NPs presentan numerosas aplicaciones en biotecnología, biomedicina, ciencia de los materiales, ingeniería, industria microelectrónica, entre otras. Para cada aplicación potencial de NPs se requiere tener un conocimiento adecuado de las diferentes propiedades de las mismas. Es así que, en los dispositivos de almacenamiento de datos, las NPs con carácter magnético deben poseer un estado magnético estable de manera que los bits de información no se vean afectados por fluctuaciones de temperatura. Otro parámetro importante a estudiar es el tamaño y distribución en volumen, puesto que las mismas pueden manifestar inestabilidad intrínseca a lo largo del tiempo. Las NPs tienden a formar aglomerados a fin de reducir la energía asociada con la elevada relación área superficial/volumen propia de las partículas a escala nano, de aquí la importancia de una distribución homogénea en los tamaños de las NPs. Por ejemplo, en aplicaciones en el área de biomedicina el tamaño debe ser suficientemente pequeño para evitar su captura por el bazo (menor de 200 nm), pero lo suficientemente grande para evitar la filtración directa por los riñones (mayor a 5 nm), es así que las NPs que oscilan entre 10-100 nm de tamaño son las más adecuadas para una distribución óptima *in-vivo* [49]. Otro factor importante es la reactividad, son muy activas químicamente, se oxidan fácilmente en aire produciendo una pérdida de sus propiedades magnéticas y de su capacidad para dispersarse.

Por lo tanto, para responder acerca de la distribución y morfología espacial de las NPs-Fe formadas sobre superficies de pirita se realizaron experimentos adicionales utilizando AES por su alta resolución espacial, STM y STS para explorar la topografía y morfología electrónica de la superficie modificada por irradiación iónica y posterior oxidación. Estos experimentos serán detallados a continuación. En cuanto a

la caracterización de la propiedad magnética de las NPs, se llevaron a cabo mediciones en Microscopía de Fuerza Magnética (MFM), desarrollado en el capítulo 4. Por último, y no menos importante, otro resultado interesante que hemos demostrado es que la matriz de pirita no impide la oxidación del hierro formado. Por tanto, en caso de que el objetivo fuese mantener el hierro reducido como metálico ( $\text{Fe}^0$ ), se debería pensar en depositarle una película pasivante, las primeras pruebas serán presentadas en el capítulo 6.

### 3.3.2. Cambios morfológicos: STM-UHV

Los resultados obtenidos por XPS demostraron que la irradiación iónica con  $\text{He}^+$  transforma la pirita en hierro metálico y esto se confirma al exponer el sistema al aire; mientras la matriz de pirita resulta muy poco alterada al ser expuesta al aire seco, el hierro generado durante el bombardeo forma un óxido cuya forma de línea Fe 2p de XPS comparte características con la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [48,50]. Por lo tanto, el paso a seguir es analizar morfológicamente si este Fe se presenta como NPs-Fe. Es así, que en esta sección describiremos los experimentos llevados a cabo en el microscopio túnel de barrido en condiciones de ultra alto vacío (STM-UHV), enfocando nuestro interés en determinar la morfología (películas delgadas o partículas segregadas) y distribución del Fe reducido (en la matriz de  $\text{FeS}_2$ ), por irradiación con iones  $\text{He}^+$  a alta y baja energía, como así también cambios en la estructura electrónica local de la superficie del sustrato y el efecto de la transferencia de energía entre el ión y el sustrato.

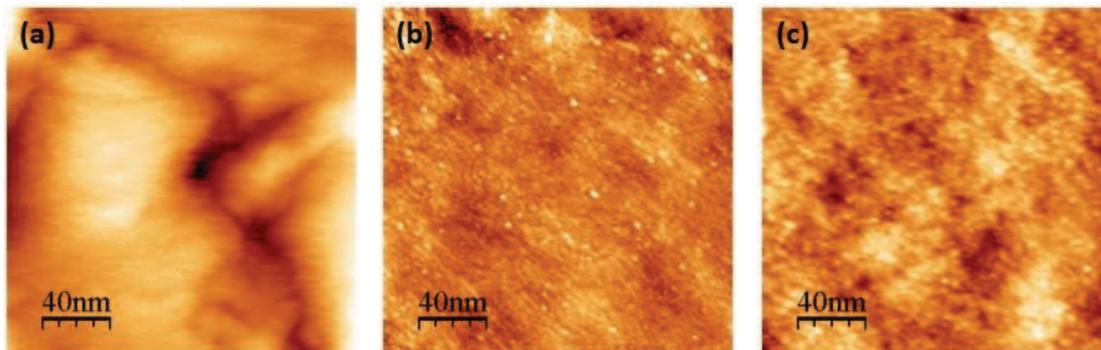
Las mediciones STM se realizaron a temperatura ambiente en una cámara de UHV con una presión base de  $10^{-10}$  mbar. La muestra se limpió en una cámara secundaria anexa a la principal, cuya presión base es de  $10^{-9}$  mbar (cámara de reacciones y/o preparación de muestras). Todas las imágenes STM obtenidas en este estudio fueron adquiridas en el modo de corriente constante con voltaje de polarización de la muestra positiva, entre 0.2 – 0.5 V y corrientes túnel con valores entre 0.1 - 0.3 nA, salvo para las imágenes con resolución atómica. La adquisición y procesamiento de imágenes se realizaron con el software libre WSxM [51].

#### 3.3.2.1. Preparación de muestras

Como ya se ha detallado al comienzo de este capítulo, las muestras de pirita se cortaron en placas de  $1 \times 1 \times 0.01 \text{ cm}^3$  de tal manera de exponer la superficie del plano (001). Se realizó un pre tratamiento por inmersión de 20 minutos en etanol, en un baño ultrasónico para desengrasar la superficie. La muestra se manejó cuidadosamente para evitar cualquier alteración mecánica o química de la superficie natural fuera de la cámara experimental. Dentro de la cámara de ultra alto vacío (UHV), la pirita se preparó siguiendo el método propuesto por Sanchez-Arenillas *et al* [34], mediante bombardeo durante con iones  $\text{Ar}^+$  de 0.5 keV y recocido a 570 K. La limpieza de la superficie se controló mediante técnicas AES y XPS. La

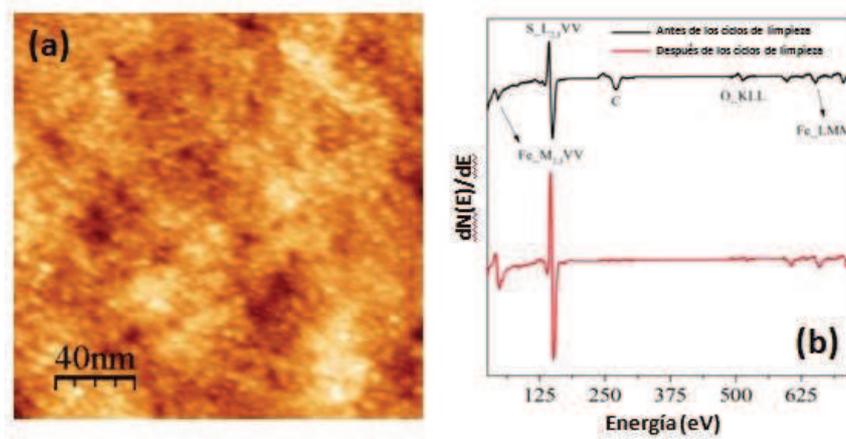
muestra nunca se sobrecalentó más allá de 600 K para evitar la descomposición térmica. El haz de  $\text{Ar}^+$  impactó la superficie con un ángulo de  $54^\circ$ , y las densidades de corriente de iones se mantuvieron en  $1.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , lo que corresponde a una dosis total de  $7 \times 10^{14}$  iones/ $\text{cm}^2$ . La superficie limpia sin reconstruir de pirita se modificó mediante el bombardeo con iones  $\text{He}^+$  a 1, 2, 3 y 4 keV de energía cinética y densidades de corriente de iones de  $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . El haz de iones  $\text{He}^+$  se mantuvo sobre la superficie con una dosis total de iones de  $8 \times 10^{15}$  iones/ $\text{cm}^2$ .

Como se explicó en el capítulo 2, si bien la pirita sin limpiar es rugosa por naturaleza, con esta preparación se consiguieron superficies con regiones más planas, llegando incluso a poder adquirirse imágenes con resolución atómica. En las Figuras 3.9 se presentan imágenes STM, antes y luego de la limpieza sin reconstruir, adquiridas en modo corriente constante, con valores de *set-point* o corrientes túnel de entre 0.1 - 0.3 nA y un voltaje túnel o *bias* de 0.5 - 1.0 V. Del procesamiento de las imágenes presentadas se obtuvieron los siguientes valores rugosidad (*RMS roughness*): RMS = 4.43 nm (pirita sin limpieza en condiciones de UHV), RMS= 0.77 nm (limpia con  $\text{Ar}^+$  a 0.5 keV) y RMS = 0.19 nm (limpia con  $\text{He}^+$  a 0.2 keV). Estos valores confirman que el procedimiento de limpieza mejora notablemente la superficie y, además, deja en evidencia que un bombardeo inicial con  $\text{Ar}^+$  por corto tiempo disminuye considerablemente las alturas presentes en la pirita natural sin generar nanoestructuras. En la Figura 3.9 se observa que ambas superficies tienen aspectos similares al momento de comenzar con las experiencias de generación de NPs.



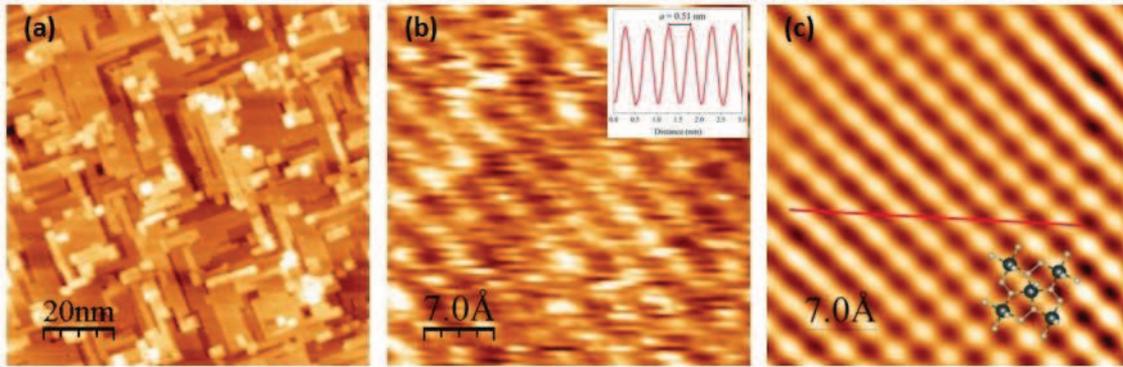
**Figura 3.9:** Imágenes STM ( $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ ) de  $\text{FeS}_2$  limpia, sin reconstruir, después de que se haya realizado cada proceso: (a) 20 minutos en etanol en un baño ultrasónico (escala Z completa de 12 nm); seguido de bombardeo iónico de (b)  $\text{He}^+$  a 0.2 keV, (c)  $\text{Ar}^+$  a 0.5 keV, y recocido durante 10 minutos a 570 K (escala Z completa 1 nm). Las imágenes se adquirieron con voltajes de polarización de muestra de  $V_T = +0.6, +0.5, +0.6 \text{ V}$  y corrientes de túnel de  $I_T = 0.25, 0.20, 0.15 \text{ nA}$ , respectivamente.

Estas condiciones, garantiza la conservación de la relación estequiométrica Fe-S (impidiendo la difusión excesiva de azufre) y manteniendo la distribución espacial esperada [3,29].



**Figura 3.10:** Espectro AES de la superficie de pirita (a) antes de la limpieza (negro) y (b) después de la limpieza (rojo) mediante ciclos de bombardeo con  $\text{Ar}^+$  a 0.5 keV (10 minutos) seguido de un recocido a 570 K. La imagen se adquirió a  $V_T = +0.5$  V y  $I_T = 0.20$  nA.

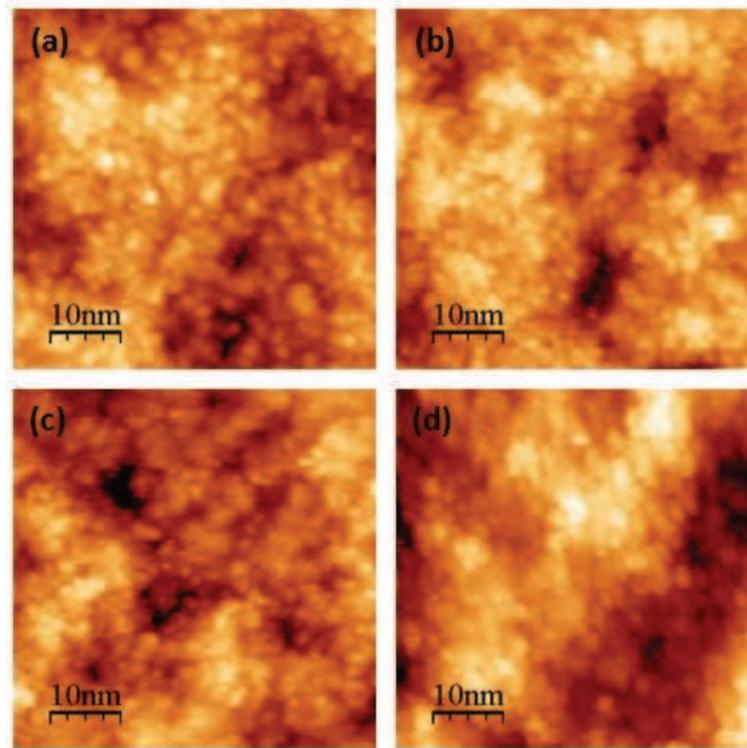
En la Figura 3.10, se puede observar la caracterización por STM y AES de la superficie limpia de pirita sin reconstruir. Las cantidades insignificantes de los contaminantes (C y O) detectada por AES, junto a la mínima rugosidad, es comparable con la superficie de pirita clivada en UHV obtenida por Rosso *et al.* [1], dando un fuerte soporte a este método para ser utilizado para la preparación superficial de la pirita. En la Figura 3.11 (a), representamos una imagen STM de topografía (100 nm  $\times$  100 nm) de una superficie limpia de pirita reconstruida, que se logra con tiempos elevados de recocido de 4 hr a 8 hr [52]. La imagen está dominada por terrazas planas rectangulares, orientadas a lo largo del eje de simetría cristalográfica de la muestra. Estas terrazas en su mayoría tienen una altura de 0.25 nm y la distribución equitativa entre ellas sugiere que son termodinámicamente equivalentes. Después de completar todos los ciclos de bombardeo y recocido, adquirimos imágenes con resolución atómica como la representada en la Figura 3.11 (b), confirmando así que la morfología local no se ve afectada durante el procedimiento de limpieza. En la Figura 3.11 (c), mostramos una imagen mejorada de la Figura 3.11 (b) al hacer un procedimiento de filtrado, donde se observan los estados localizados del Fe de la capa superior de la celda unidad [1,39]. Se puede observar como el *drift* térmico y del piezoeléctrico fue crucial durante la adquisición de la imagen de la Figura 3.11 (b), generando una distorsión en la dirección vertical, de la celda unidad. La estructura cúbica centrada en las caras de la pirita se distingue claramente en la imagen filtrada de resolución atómica (Figura 3.11 (c)), y la distancia atómica entre los cationes Fe se puede determinar siguiendo el perfil de línea representado en la Figura 3.11 (c) y, en el recuadro superior de la Figura 3.11 (b). Una vez que la superficie está adecuadamente preparada y caracterizada, procedemos con el experimento de generación de NPs-Fe.



**Figura 3.11:** (a) Imagen STM de topografía ( $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ ) de la superficie limpia y reconstruida de pirita, adquirida con las siguientes condiciones túnel  $V_T = +0.55 \text{ V}$  y  $I_T = 0.08 \text{ nA}$ . (b) Imagen STM de corriente ( $3.5 \text{ nm} \times 3.5 \text{ nm}$ ) con resolución atómica obtenida en (a), adquirida a  $V_T = +0.18 \text{ V}$  y  $I_T = 1.8 \text{ nA}$  y (c) Imagen STM filtrada obtenida luego de aplicar 2D-FFT a (b), la celda unidad de la estructura cúbica centrada en las caras es mostrada en la parte inferior (Fe representadas por esferas negras y S por esferas blancas) [52].

### 3.3.2.2. Irradiación con $\text{He}^+$ a baja y alta energía

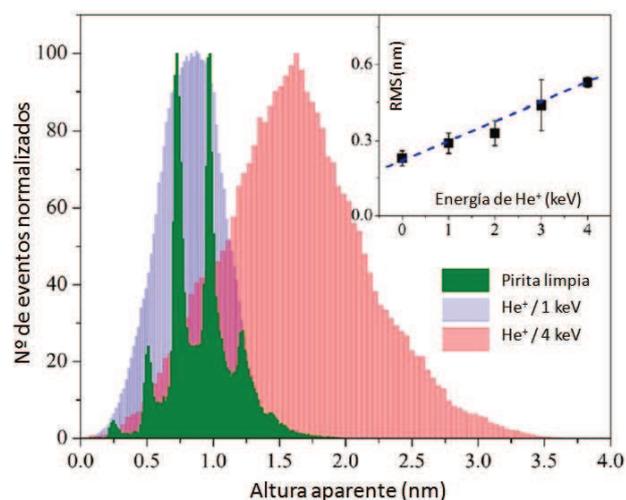
En esta sección, consideramos importante distinguir los mecanismos de formación e interacción de los dominios generados por la irradiación. Se presentan imágenes STM de muestras de pirita luego de ser sometidas a bombardeo iónico con  $\text{He}^+$ . El bombardeo con  $\text{He}^+$  a energías cinéticas mayores a  $200 \text{ eV}$  (energía utilizada para preparar el sustrato) produce cambios notables en la superficie, uno de estos grandes cambios es la generación de NPs. En la Figura 3.12 resumimos los resultados de la evolución de la topografía de la superficie bajo la irradiación iónica con  $\text{He}^+$ . En esta figura, representamos imágenes STM de topografía, después del bombardeo con una dosis equivalente a  $8 \times 10^{15} \text{ iones/cm}^2$  de  $\text{He}^+$  (1 minuto de irradiación) a 1, 2, 3 y 4 keV de energía cinética (a, b, c y d, respectivamente). La formación de nanopartículas es bastante evidente a lo largo de esta serie de imágenes, además, es notable la aparición de un aspecto rugoso posterior al procedimiento de bombardeo con He, como presentamos en el recuadro inserto en la Figura 3.13.



**Figura 3.12:** Imágenes STM de topografía ( $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ ) de una muestra de pirita bombardeada con iones  $\text{He}^+$  de (a) 1, (b) 2, (c) 3 y (d) 4 keV. Las imágenes fueron adquiridas a  $V_T = +0.80, +0.60, +0.70, +0.70 \text{ V}$  e  $I_T = 0.20, 0.08, 0.08, 0.09 \text{ nA}$ , respectivamente.

Los resultados representados en las Figuras 3.12 y 3.13 muestran cambios sorprendentes generados en el aspecto de la superficie posterior al bombardeo. El aumento de la rugosidad de la superficie ocurre con un cambio general de la morfología de la superficie, con la desaparición de terrazas y escalones. La superficie bombardeada se caracteriza por una distribución bastante uniforme de nanopartículas. Las alturas aparentes máximas de estas partículas, así como su dispersión en altura aparente, aumentan conforme aumenta la energía cinética del ión incidente (Figura 3.13). La formación de estas estructuras claramente requiere una cantidad importante de difusión del material, ya que el efecto puro y solitario del bombardeo iónico sería la aparición de una superficie amorfa, caracterizada por vacantes y montículos. Hasta este punto, a través de nuestras mediciones de STM podemos informar la formación de nanopartículas, cuyo tamaño depende de la energía iónica.

Como detallamos en la sección anterior, hemos demostrado que el bombardeo con  $\text{He}^+$  produce la reducción química del hierro de  $\text{Fe}^{2+}$  en la matriz de pirita a hierro metálico  $\text{Fe}^0$ . Esto nos lleva a pensar sobre la posibilidad de que las NPs observadas, de hecho, estén constituidas por  $\text{Fe}^0$ . Y, aunque STM muestra sólo las NPs sobre la superficie más externa se puede inferir que también se forman en una región más profunda del sustrato.



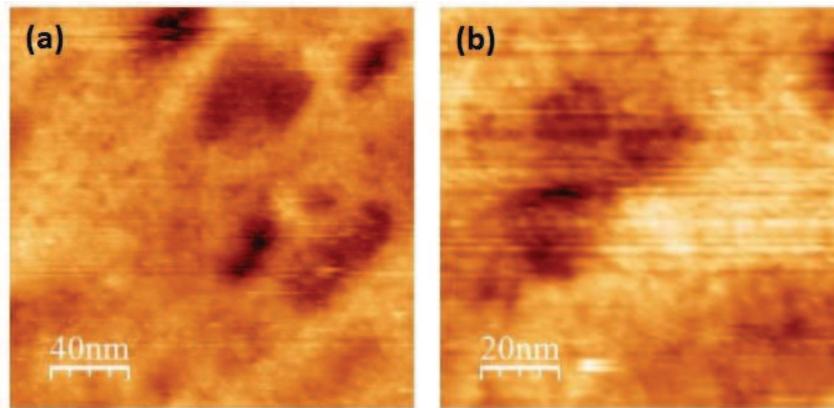
**Figura 3.13:** Histograma de alturas aparentes obtenido de las imágenes en las Figuras 3.11 (a) y Figuras 3.12 (a) y (d). El recuadro de la parte superior derecha muestra los valores de rugosidad (RMS) en función de las diferentes energías de bombardeo iónico.

Adicionalmente, las observaciones STM para el caso de bombardeo con  $\text{He}^+$  a 200 eV no muestran evidencia de formación de NPs (ver Figura 3.9 (b)) contrariamente a lo que ocurre con el bombardeo de  $\text{He}^+$  a 1 keV. Este comportamiento señala la existencia de un umbral cinético para la generación de NPs. Está claro que, para comprender y cuantificar el proceso completo, se deben estudiar en profundidad otros parámetros como el ángulo de incidencia de iones, la dosis de iones, así como la temperatura de la superficie, ya sea durante el bombardeo o debido a un proceso de post-recocido. Durante el resto de este trabajo, nos centraremos en el estudio de la composición química de las NPs, así como su distribución en profundidad.

Para complementar con los resultados obtenidos y descritos en la sección 3.3.1 referido al experimento de oxidación de las NPs, espectros XPS de la Figura 3.8, se llevaron a cabo experimentos STM partiendo de condiciones iguales, esto es, el sustrato inicial fue una muestra de pirita bombardeada con iones  $\text{He}^+$  de 4 keV de energía cinética (Figura 3.12 (d)) que, como ya se ha visto en la sección anterior sabemos que contiene cantidades similares de especies de azufre ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{FeS}_2^*$ ) y de hierro ( $\text{Fe}^*\text{S}_2$ ,  $\text{Fe}^0$ ). De esta forma, una vez irradiada la muestra, y comprobado por medio del STM que efectivamente se han formado las NPs, el sustrato se expuso al aire a presión atmosférica durante 15 hs. Luego se vuelve a introducir la muestra (ya oxidada) a la cámara principal para su posterior análisis con STM.

En la Figura 3.14 se presenta imágenes STM de la muestra expuesta al aire. De manera análoga a los espectros XPS donde se observó una clara diferencia en la forma de línea del  $\text{Fe}2p$ , el aspecto topográfico de la superficie, si la comparamos con la Figura 3.12 (d), también presenta diferencias. Lo más notable es el aspecto “difuso” de la muestra oxidada, es decir, observamos la superficie con una resolución

claramente más pobre que las imágenes anteriores, aún cuando se logran distinguir algunas de las partículas pequeñas (visibles en la Figura 3.12) que tienen el aspecto de estar aglomeradas entre sí, muy probablemente debido a la presencia de O y algo de C fisorbido sobre la superficie, el número de zonas oscuras (más profundas) aumentó notoriamente respecto de la imagen de la Figura 3.12. Otra diferencia importante es el aumento del voltaje *Bias* que fue necesario aplicar para poder adquirir la imagen, 1.6 V frente a 0.7 V para la Figura 3.12, lo cual podría explicarse desde el punto de vista de la formación de una capa de óxido debido a la exposición al aire, lo que conlleva a un comportamiento más aislante de la muestra, es decir, mayor resistencia al paso de electrones de la punta hacia la muestra.



**Figura 3.14:** Imágenes STM de topografía de pirita bombardeada con  $\text{He}^+$  a 4 keV y expuesta al aire durante 15 horas para un estudio de oxidación de las NPs-Fe, (a) (400 nm  $\times$  400 nm) y (b) (200 nm  $\times$  200 nm). Adquiridas a  $I_T = 0.10$  nA y  $V_T = 1.6$  V.

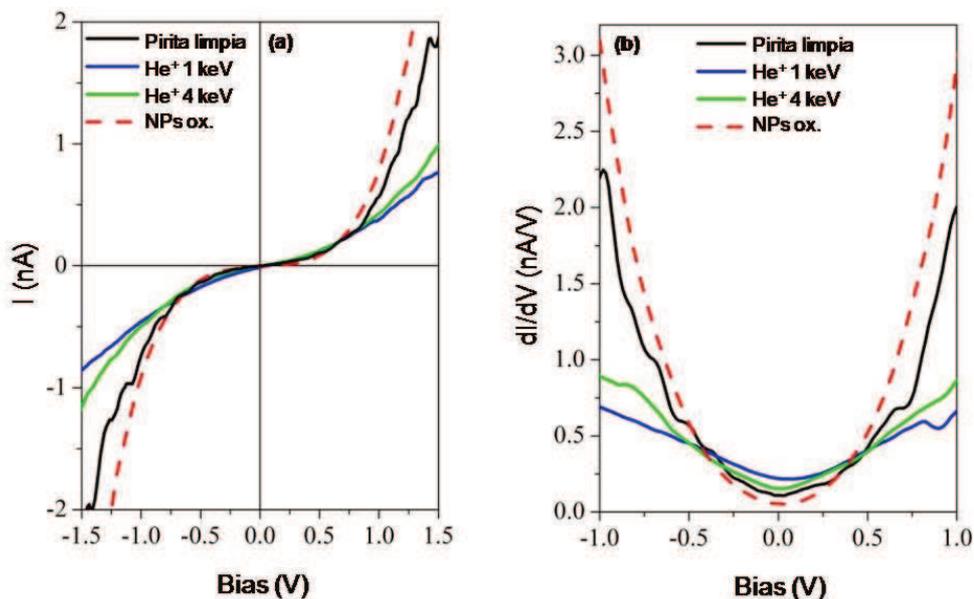
### 3.3.2.3. Espectroscopia de efecto túnel (STS)

La espectroscopia de efecto túnel (STS) se realizó para evaluar las características de transporte electrónico alterada por las NPs generadas en la superficie más externa. Para ello se utilizó uno de los modos de STS provisto por el software de adquisición, espectroscopia túnel de imagen de corriente (CITS, del inglés *Current Imaging Tunneling Spectroscopy*), explicado en la sección 2.3.1.1.

Para realizar las mediciones espectroscópicas se mide la variación de la Intensidad de corriente túnel al barrer el voltaje (curvas I-V) mientras se desconecta el mecanismo de realimentación que mantiene la distancia punta-muestra constante, todo ello mientras la imagen está siendo mapeada *in-situ*. Para que esto se lleve a cabo satisfactoriamente, el tiempo de permanencia de la posición de la punta “libre” debe ser el menor posible y por lo tanto la velocidad de barrido lo más alta posible. La velocidad de rampa del voltaje está determinado por la constante de tiempo de la unidad túnel y está influenciada por la respuesta del amplificador de corriente y el acoplo capacitivo entre la punta y el conjunto de la muestra. Todas las curvas I-V que se muestran en este trabajo se tomaron sobre una zona de (20  $\times$  20) nm (atómicamente

plana para el caso de pirita limpia) y representan el promedio de 30 mediciones reproducibles sin cambiar la posición lateral, la distancia punta-muestra y la velocidad de barrido. Las curvas STS se midieron a varias distancias de separación punta-muestra. Para hacer esto, se adquirieron curvas  $I$ - $V$  variando voltaje Bias entre  $-2$  y  $+2$  V, manteniendo la corriente túnel constante en  $1$  nA. Todas las curvas  $I$  (s) en este estudio representan un promedio de aproximadamente 10 mediciones en diferentes puntos de la superficie de pirita. Para obtener información confiable de las curvas  $I$ - $V$ , seguimos el procedimiento de normalización sugerido por Herbert et al [55]. Las curvas  $I$ - $V$  posteriormente se convirtieron en  $(dI/dV)$  vs.  $V$  para un mejor análisis, ya que de esta forma se evalúa el efecto de las diferentes distancias punta-muestra en cada caso sobre la conductancia túnel bajo ciertas condiciones [53] y proporcionar información relacionada con la densidad local de estados (LDOS, del inglés *Local Density of States*) de la muestra, bajo el supuesto de que la LDOS de la punta es constante. Feenstra et al. [54] han demostrado experimentalmente que la primera derivada  $(dI/dV)$  vs.  $V$  corresponde aproximadamente a la LDOS de la muestra, así como la relativa independencia del resultado de la separación punta-muestra.

Resulta evidente entonces, que con STM podemos obtener una idea de la naturaleza de las NPs. Mediante la realización de STS, que explora la estructura electrónica de la región inmediatamente debajo de la punta, podemos determinar si el entorno local es semiconductor (como la pirita), metálico (como el hierro), o aislante (como los óxidos de hierro).



**Figura 3.15:** Curvas (a)  $I$  vs.  $V$  y (b)  $dI/dV$  vs.  $V$  para las superficies estudiadas.

En la Figura 3.15 se presentan los resultados de las mediciones STS, adquiridos con las siguientes condiciones túnel  $I_T = 0.20$  nA y  $V_T = 0.9$  mV, para tres casos: superficies de (i) pirita limpia, (ii) pirita

bombardeada con dos energías cinéticas diferentes y (iii) pirita irradiada post-oxidada. Cada curva resulta de promediar alrededor de diez conjuntos de datos obtenidos en diferentes lugares de una región de la imagen a referir. La LDOS de la muestra es proporcional a la conductancia diferencial  $dI/dV$ , que se ha obtenido a partir de la derivada numérica de las curvas I-V, Figura 3.15 (b). La curva I-V de la pirita inicial (limpia) es similar a la previamente reportada para este mineral y muestra un gap de conductancia que es menor a la banda prohibida de la pirita (alrededor de 1 eV [56]). Esto podría deberse a una alta densidad de estados de superficie en el gap [1,39]. Las curvas referidas a la pirita bombardeada con 1 y 4 KeV de  $\text{He}^+$  muestran un comportamiento del tipo metálico, es decir, con corrientes más altas a valores de tensión cercanos a cero, o lo que es equivalente una LDOS mayor al de la pirita limpia en la Figura 3.15 (b). Así, la corriente que pasa a través de las NPs-Fe, presumiblemente metálicas, es inferior a la de superficie de pirita semiconductor, excepto en la zona cercana al nivel de Fermi (tensión cero). Esto se observó previamente en trabajos para NPs-Au sobre pirita [57], atribuyéndose este efecto a un electrón túnel suprimido debido a los efectos del bloqueo de Coulomb, conocidos para las NPs metálicas ultrafinas y surgen de la carga eléctrica de las partículas que tienen una capacitancia pequeña, retardando la transferencia de electrones en la interacción punta-partícula [50].

Después de las mediciones STM y STS de la muestra bombardeada con  $\text{He}^+$  a 4 keV, se expuso la misma intencionalmente a oxígeno, para inducir la oxidación de hierro metálico a una forma compatible con magnetita. En su mayoría todas las formas de óxido de hierro tienen un carácter aislante. Es interesante observar como luego de la oxidación las curva I-V y su forma derivada ( $dI/dV$  vs.  $V$ ) parece retornar al régimen de transferencia túnel que habíamos asociado con un semiconductor (matriz de pirita inalterada). Esta aparente contradicción (se podría esperar un comportamiento eléctrico con gap mayor) permite sin embargo obtener una valiosa información. El proceso de bloqueo de Coulomb está asociado no solo al carácter conductor de las NPs sino también al tamaño de las mismas (que afecta su capacitancia), la oxidación de las NPs produce el colapso del efecto. En este escenario las NPs ahora oxidadas, no constituyen un canal viable para la conductividad que queda solamente dominada por la de la matriz inalterada (y no oxidada) de la pirita. Esto explica por qué la curva I-V luego de la oxidación, sea la misma que la de la pirita no alterada. Estas mediciones en pirita son bastante alentadoras, ya que el band gap obtenido es cercano a  $\sim 0.5$  eV, de acuerdo con trabajos reportados previamente [55]. Las curvas I-V para la superficie bombardeada muestran una dispersión mayor que las de la pirita prístina, probablemente debido a que las muestras no bombardeadas presentan superficies más lisas y más homogéneas. Sin embargo, a pesar de estas diferencias, aparentemente el band gap de la muestra bombardeada es menor que el correspondiente al semiconductor puro. Está claro que esto no es prueba de la metalización de la superficie, ya que estos resultados podrían deberse a la generación de defectos dentro del band gap, pero el punto es que la modificación del band gap por bombardeo es, en el mismo sentido, como se sugiere por resultados provenientes de XPS y AES, es decir, la aparición de hierro reducido en una película sobre la

superficie. Se necesita más investigación sobre el recocido superficial para observar los cambios tanto en topografía, como se ve por STM, como en electrónica, por STS.

Como conclusiones preliminares, los estudios de XPS han demostrado que el bombardeo con  $\text{He}^+$  reduce el  $\text{Fe}^{2+}$  en la matriz de la pirita a  $\text{Fe}^0$ , con STM se observó topográficamente el efecto de la irradiación; nos resta entender la distribución en profundidad de las NPs-Fe, es decir, si se encuentran en el volumen del sustrato o si su formación es solo superficial. Para ello recurrimos a la espectroscopia de electrones Auger (AES), que posee una gran resolución espacial, y que combinada con un proceso de *sputtering* extiende sus capacidades analíticas a la región del *bulk* sub-superficial del sustrato.

### 3.3.3. Distribución en profundidad: AES

Las mediciones AES se realizaron en un sistema de análisis de superficies comercial PHI SAM 590. La presión base en esta cámara fue del orden de  $10^{-10}$  mbar alcanzando  $5 \times 10^{-8}$  durante la operación del cañón de iones de gases nobles. Los espectros Auger se adquirieron con una resolución en energía de 0.3 %, una amplitud de modulación de 4 V pico a pico, constante de tiempo y sensibilidad del *lock-in* de 0.3 y 100X respectivamente, una tensión de multiplicación de 1700 V y polarización de 200 V. La energía primaria del haz de electrones fue de 3 keV y la densidad de corriente de  $19 \text{ nA/cm}^2$ . Se adquirieron espectros AES a lo largo de 6 horas para verificar que la muestra no sufra daño alguno por el bombardeo electrónico durante los experimentos. No observaron cambios en la forma de línea o intensidad AES de Fe o S, confirmando de esta manera que los daños producidos por el haz de electrones es irrelevante.

En la Figura 3.10, el espectro superior corresponde a la pirita sin limpiar, un importante nivel de oxígeno y carbono como contaminación es claramente observable, característica común de todas las muestras provenientes de condiciones ambientales. Las señales detectadas fueron: las transiciones LMM (152 eV) del azufre, KLL (272 eV) del carbono, KLL (503 eV) del oxígeno y LMM (598 eV, 651 eV, 703 eV) del hierro. El espectro inferior corresponde a la pirita después de la limpieza *in-situ*, que muestra que los contaminantes C, N, y O fueron prácticamente eliminados de la superficie.

Es importante señalar que AES es una técnica muy sensible a la superficie y la cantidad de contaminantes por lo general están por debajo del límite de detección de otras espectroscopias, como XPS [29]. Debido al gran coeficiente de *sputtering*, el bombardeo con iones  $\text{Ar}^+$  parece deshacerse de cualquier modificación/alteración de la superficie local y después de un recocido a 600 K la morfología local (STM) y estequiométrica (AES) no se ve alterada. Chaturvedi *et al.* [3] han reportado que después de un bombardeo con  $\text{Ar}^+$  y un recocido suave se produce una recuperación en el contenido de azufre de la superficie, alterado por el *sputtering* preferencial, pero el orden de largo alcance se ve afectado de forma irreversible.

Por otra parte, el  $\text{He}^+$  tiene un coeficiente de *sputtering* inferior que afecta poco la morfología local de la superficie de pirita.

Mediante XPS hemos reportado que el bombardeo reduce la pirita produciendo hierro metálico. Para conocer la distribución de hierro metálico dentro de la muestra recurrimos al AES por su gran sensibilidad superficial. Hemos utilizado el pico AES de baja energía del hierro ( $\text{Fe } M_{2,3}VV$ :  $\sim 50$  eV) que se ajusta a los requisitos de resolución espacial, no obstante esta técnica es incapaz de resolver cambios de estados de oxidación con la misma capacidad que XPS.

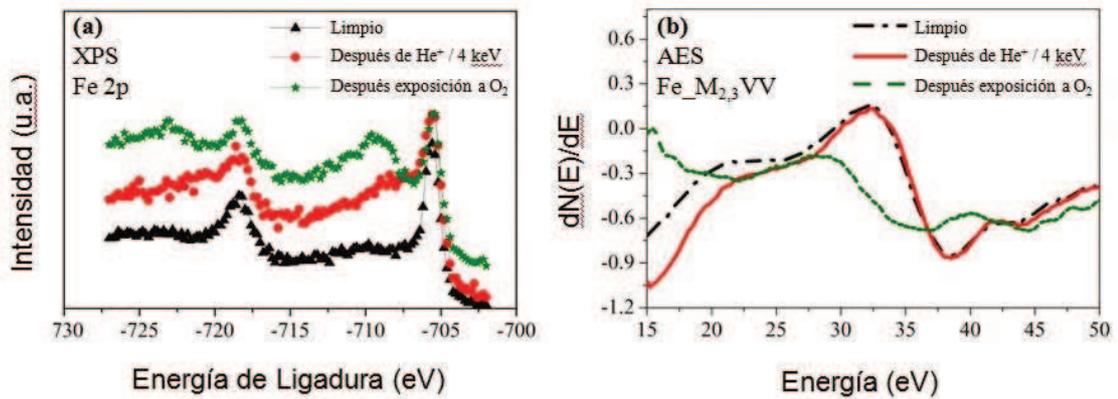


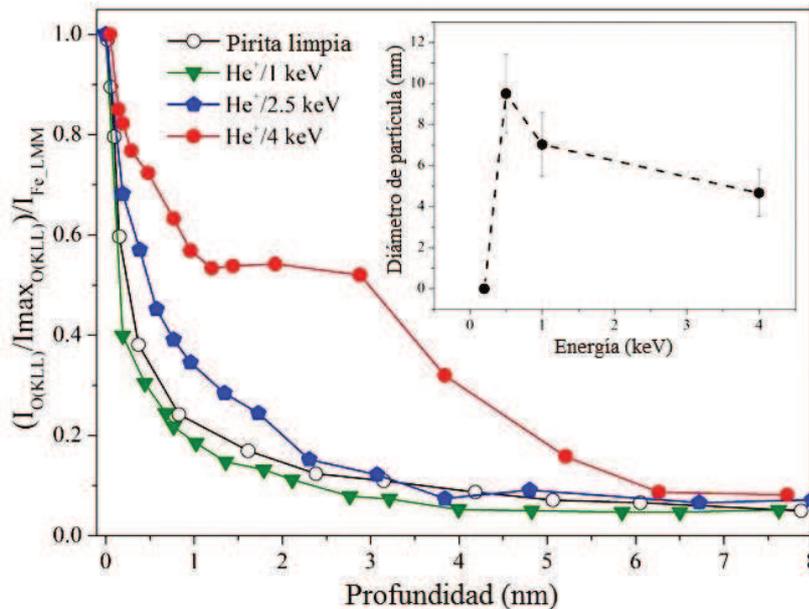
Figura 3.16: (a) XPS y (b) AES obtenido para pirita limpia, bombardeado con 4 keV de  $\text{He}^+$  y post-oxidado.

En la Figura 3.16 se presentan los resultados de XPS y AES confirmando el hecho ampliamente aceptado de que se debe recurrir a XPS para determinar estados químicos. En el espectro XPS (Figura 3.16 (a)) se observa que el bombardeo con  $\text{He}^+$  produce el ensanchamiento de la forma de línea Fe 2p. Después del proceso de oxidación, la forma de línea ancha característica de la señal del Fe con NPs cambia [57,58] a una mejor definida de óxido de hierro [48]. De hecho, como ya se ha explicado en la sección anterior, Leveueur *et al.* [48], utilizando XPS de alta resolución para NPs oxidadas embebidas en  $\text{SiO}_2$ , encontraron una forma de línea similar para Fe 2p, con prominentes picos amplios alrededor de 710.8 eV y 712.6 eV (con un *splitting* de 13.4 eV). Asociando esta señal a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) alrededor de las NPs (en la interfaz  $\text{SiO}_2$  NPs-Fe).

En el caso de los espectros AES (Figura 3.16 (b)), aunque las formas de línea revelan cambios marcados entre los diferentes compuestos de hierro, la obtención de la información no es tan directa como en el caso de XPS. Esta situación es aún más complicada para diferentes tipos de estados de óxido de Fe, como suele suceder en un perfil en profundidad. Sin embargo, aunque no podemos utilizar AES para identificar el estado de oxidación del hierro, podemos usar su capacidad en el análisis de distribuciones en profundidad, siguiendo el pico Auger de oxígeno (O KLL) a través de la erosión de la muestra por bombardeo iónico con  $\text{Ar}^+$ . De esta forma, basándose en el supuesto de que el Fe se oxida completamente

después de la exposición al oxígeno de la superficie de pirita bombardeada [58], podemos determinar la distribución en profundidad de Fe. En el experimento, se estudiaron cuatro regiones de la misma superficie de pirita. Tres de ellas fueron bombardeadas con iones  $He^+$  a 1, 2.5 y 4 keV y la región restante se usó como blanco (pirita limpia). Luego se dejó ingresar oxígeno de alta pureza a la cámara principal quedando las cuatro zonas expuestas durante 10 hr a una presión de  $10^{-3}$  mbar.

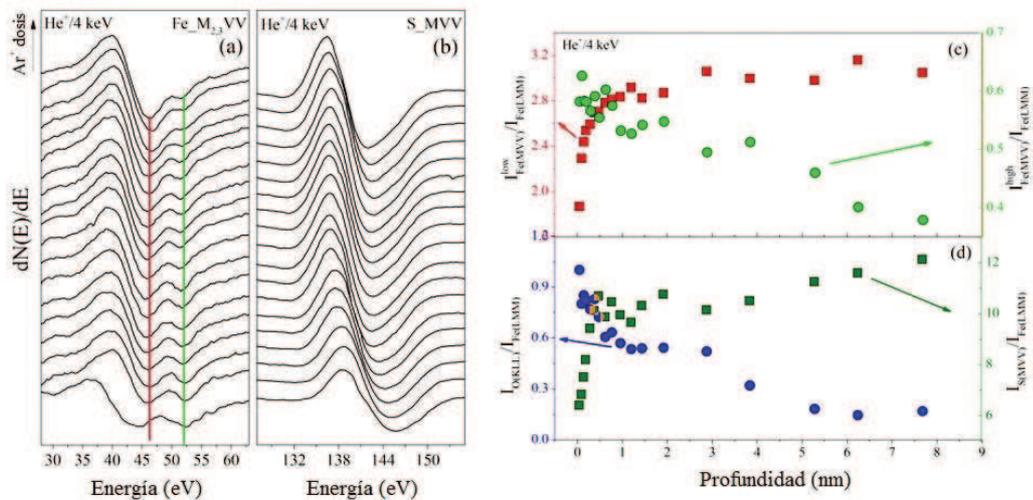
En la Figura 3.17 representamos la distribución en profundidad del oxígeno para las cuatro regiones analizadas. Para proporcionar una comparación más fácil, todos los perfiles de O KLL se normalizaron a la máxima señal (de superficie), adicionalmente se incluyó el perfil de pirita limpia oxidada. Está claro que una mayor energía cinética del  $He^+$  está correlacionada con una señal en profundidad más intensa de O KLL. La forma de línea del conjunto completo de perfiles se caracteriza por un contenido máximo de oxígeno en la superficie y un decrecimiento repentino de la señal que puede deberse a la difusión de oxígeno en la masa o a la retroimplantación de oxígeno por  $Ar^+$  [59-61]. Para descartar esta última posibilidad, sólo es necesario mirar el perfil de control, como es evidente, en este caso hay una estrecha y pronunciada caída. Otra característica muy interesante es la existencia de una meseta en el caso de  $He^+$  4.5 keV y un hombro para 2.5 keV, claras indicaciones de una concentración extra de oxígeno en la sub-superficie de pirita que se correlaciona con la energía cinética de iones. A partir de esto, y considerando que el hierro reducido tiende a la oxidación comparado con la pirita no alterada (ver perfil de control), podemos inferir que se forman más NPs-Fe a mayores profundidades.



**Figura 3.17:** Distribución en profundidad de la señal AES del oxígeno O KLL para la pirita para diferentes condiciones de irradiación. El inserto presenta la dependencia del diámetro de las partículas con la energía de los iones que impactan la superficie.

Cualquier intento para explicar el mecanismo de formación de estas NPs necesariamente hay que tener en cuenta la dependencia con la energía de los iones incidentes en la distribución del perfil de hierro. Adicionalmente, las observaciones de STM para el caso de  $\text{He}^+$  a 200 eV no muestran evidencia de formación de NPs en contraposición a lo que ocurre con  $\text{He}^+$  a 500 eV. Esto nos conduce en la dirección de la existencia de un umbral cinético para el proceso que genera las NPs. En el recuadro de la Figura 3.18, presentado en la sección 3.3.2., resumimos la siguiente información: el diámetro medio de NPs y la dispersión del diámetro con sus barras de error.

Aunque la capacidad de identificación química de AES está muy lejos de la de XPS, esto no significa que no se pueda obtener información útil del análisis de la forma de línea de las diferentes señales. En la Figura 3.18 (a) y 3.18 (b) representamos las líneas AES correspondientes al Fe  $M_{2,3}VV$  y al S  $MVV$  respectivamente, para la pirita bombardeada con 4 keV de  $\text{He}^+$  y luego expuesta al oxígeno. La evolución (de abajo hacia arriba) corresponde a diferentes dosis de  $\text{Ar}^+$  a 500 eV, y por lo tanto a profundidades crecientes en la sub-superficie del sustrato. Se adquirieron conjuntos similares de espectros para las otras (tres) regiones analizadas, no presentadas aquí.



**Figura 3.18:** Evolución de señales AES de (a) Fe  $M_{2,3}VV$  y (b) S  $MVV$  para la pirita bombardeada con  $\text{He}^+$  a 4 keV y luego expuesta a oxígeno, (c) evolución en profundidad de las intensidades de ambas estructuras de la señal de Fe normalizadas y (d) evolución en profundidad de las intensidades de las transiciones Auger del S y O normalizadas.

En el espectro inicial (inferior en la Figura 3.18 (a)) asociado a la transición del hierro Fe  $M_{2,3}VV$  hay dos señales distintas con intensidades similares; a 44.5 eV y 52 eV, rasgos propios de la forma inicial de la línea de Fe oxidado. Cuando la dosis de bombardeo aumenta (y se exploran regiones más profundas), sólo se observan dos señales, una de ellas a 46.5 eV y la otra a 52 eV. Esta última señal invariable, es esperada en los compuestos de Fe y está asociada a un proceso de auto-ionización [61]. En la Figura 3.18 (c), se

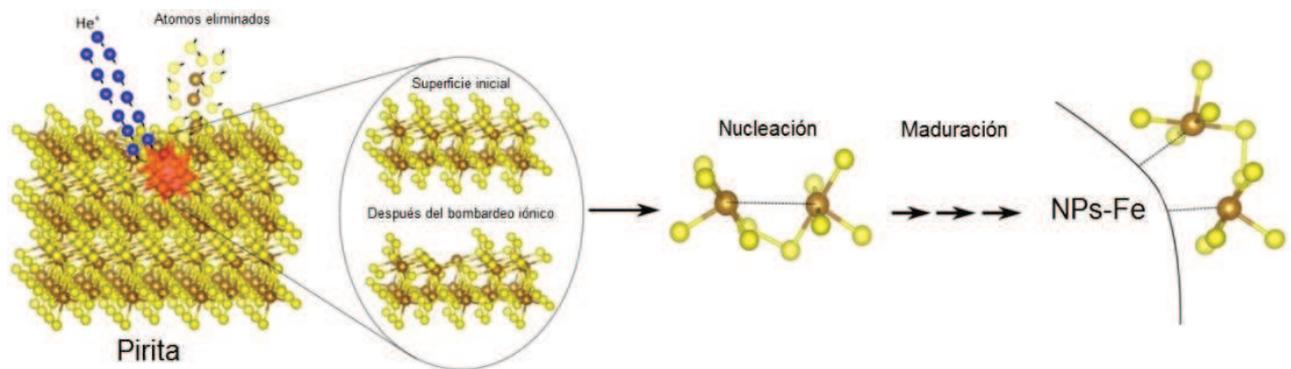
muestran las intensidades normalizadas de ambas líneas de Fe LMM, que llamaremos de menor energía cinética y la denominada no evolutiva. Mientras el pico de menor energía aumenta llegando a un valor máximo a medida que nos aproximamos al volumen de pirita, inversamente la intensidad relativa de la señal no evolutiva se reduce. Esta evolución es similar a la descrita anteriormente para una película de magnetita depositada sobre Fe metálico [50]. De esta manera nuestros resultados son consistentes con una región externa altamente oxidada, seguida por una mezcla de dos señales; una asimétrica asociada a la matriz de pirita (ver Figura 3.16 (b)) y una más simétrica (que domina el espectro inicial) y que puede estar asociada a las NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Con respecto a la evolución de la señal S MVV (Figura 3.18 (b)), observamos una evolución continua caracterizada por un estrechamiento y un ligero desplazamiento a menores energías cinéticas. Esta evolución alcanza una forma lineal estable más rápido que el Fe  $M_{2,3}VV$ ; esto indica que la alteración en el estado químico del azufre es pequeña y sobre todo superficial. La Figura 3.18 (d) representa la distribución en profundidad de la señal del oxígeno O KLL (igual que en 3.18 (c)) junto con la del azufre S MVV para el caso de la pirita bombardeada con  $\text{He}^+$  a 4 keV, donde existe una concordancia entre la forma de la línea del pico de hierro no evolutivo (menor energía) (Figura 3.18 (c)) y la del pico de oxígeno (azufre) (Figura 3.18 (d)). Este comportamiento no es una sorpresa; el componente energético inferior (línea roja en la Figura 3.18 (a)) tiene un peso relativo mayor en la forma de línea de la pirita pura como se confirma en la Figura 3.16 (b). Por otro lado, la evolución de la señal de mayor energía (línea verde en la Figura 3.18 (a)) significa necesariamente que en el óxido formado el proceso de auto-ionización de Auger es mucho más activo que en pirita.

Como se ha indicado antes, el *sputtering* preferencial de S en el proceso de irradiación iónica de pirita es un hecho conocido [2,3,30]. Otro hecho bien conocido es que, para este intervalo de energías, tanto el rango de iones como la sección transversal de generación de vacancias aumentan con la energía iónica. Por lo tanto, es razonable imaginar un escenario en el que se generen más vacancias para 4 keV que para 0.5 keV y que se distribuyan más profundamente con respecto a la superficie. Si consideramos estas vacancias como sitios de nucleación y se produce un proceso de maduración a expensas de la energía depositada en el sustrato, con energías de iones más altas se producirán mayor número de NPs y de tamaño más pequeños. Por lo tanto, las únicas vacancias de S que alteran la estructura cristalina (y se acumulan con el tiempo de bombardeo) pueden difundirse y fusionarse en un proceso de nucleación seguido por la maduración de Oswald.

En la Figura 3.19 se muestra un esquema del proceso. Debe observarse que en la superficie más externa, la difusión aumenta por la reducción en la coordinación de los átomos de la red [62,63]. Por lo tanto, se espera un tamaño relativo agrandado en la superficie para todos los casos. Este modelo se basa en la suposición de que los eventos de daño conducen a vacancias que nuclean átomos de hierro en un proceso rápido con energía suficientemente baja para difundir y unirse sin ningún proceso de

calentamiento ni excitación electrónica [48]. Resultados experimentales brindan sustento a la validez de nuestro modelo;

- Los resultados XPS demuestran que con la irradiación de  $\text{He}^+$  a 4 keV se observa la generación de hierro metálico (más una pequeña proporción de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ) mostrando que para bajas dosis de  $\text{He}^+$ , la transferencia de carga desde  $\text{S}_2^{2-}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  es eficiente facilitando la formación de átomos de Fe unidos.
- La pirita se descompone a temperaturas tan bajas como 570 K [3,29] mostrando que se necesita energía vibracional relativamente baja para producir la difusión (irreversible) de los átomos de S fuera del volumen.



**Figura 3.19:** Vista esquemática del proceso de Formación de las NPs-Fe tras la irradiación iónica, el *sputtering* preferencial genera una región con vacancias de S que conduce a la nucleación de átomos de hierro y posterior maduración de las NPs-Fe. La energía para el proceso es proporcionada por los iones incidentes.

Una situación final con partículas relativamente pequeñas en la superficie seguido por NPs más pequeñas (en cada distribución) y luego un conjunto más grueso y profundo de NPs (iones cada vez más lentos con menor eficiencia de generación de vacancias) es consistente con los resultados ilustrados en la Figura 3.19. La meseta y el hombro en la concentración de oxígeno en profundidad para 4 keV y 2.5 keV, respectivamente, reflejan un valor más alto en el fondo, debido a la oxidación de las NPs y, dado que las más pequeñas tienen una mayor reactividad química hacia el oxígeno, estas formas de perfil pueden estar indicando una región de NPs más pequeños. Otra observación interesante que se explica por este modelo es la ausencia de una clara estructura de oxidación diferencial para el caso de  $\text{He}^+$  a 1 keV que puede atribuirse a NPs más grandes con reactividad similar a la matriz de pirita sin alterar.

### 3.4. Conclusiones

En este capítulo presentamos resultados de un análisis multi-técnica incluyendo XPS, STM, STS y AES; acerca del proceso de reducción de un monocristal natural de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) bajo iones  $\text{He}^+$  de 1, 2.5 y 4.5 keV, simulando el bombardeo iónico del viento solar en los cuerpos astrofísicos.

Mediante XPS, presentamos resultados sobre el proceso de reducción de un monocristal natural de pirita bajo bombardeos de iones de helio de 4,5 keV. Hemos encontrado que la interacción energética afecta el entorno iónico del mineral dando lugar a la reducción del hierro y a la aparición del monosulfuro,  $\text{Fe}^0$  y  $\text{S}^-$  respectivamente. Se propuso un modelo basado en la disrupción del ambiente iónico del sustrato produciendo iones  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{S}^-$  separado del  $\text{Fe}^{2+}$ , así como también  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^0$ . A través de un experimento posterior a la oxidación encontramos soporte para nuestro modelo. Además, se determinó que la matriz de pirita no pasiva las estructuras de hierro embebidas en el volumen del sustrato que, expuestas al oxígeno, se oxidan fácilmente formando un óxido de hierro que, desde el punto de vista de XPS, coincide con la forma oxidada del hierro, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

El STM reveló que la superficie bombardeada se vuelve nanoestructurada tras la irradiación iónica, con nanopartículas (NPs) de diámetros promedio de 7 y 4 nm para energías de 1 y 4 keV, respectivamente. El tamaño de las NPs depende inversamente de la energía del ión incidente. Cuanto más pequeño son las NPs formadas, mayor es su densidad superficial.

Basado en los resultados previos de XPS, en los cuales se mostró que el bombardeo con  $\text{He}^+$  reduce la forma de hierro desde  $\text{FeS}_2$  a hierro metálico ( $\text{Fe}^0$ ), y que la exposición a una atmósfera de oxígeno oxida completamente el hierro reducido, oxidamos las estructuras formadas y realizamos un perfil en profundidad con AES. Este perfil, utilizando el pico Auger O KLL como marcador, reveló que el hierro metálico se distribuye en la zona sub-superficial de la pirita a lo largo del camino recorrido por los iones. Este cambio químico también es notorio en las formas de línea Fe  $M_{2,3}VV$  y S  $MVV$ .

Los resultados del STS, aunque no sean concluyentes en cuanto a la distribución de hierro, nos permitieron determinar que las NPs en la superficie están conformadas de hierro con carácter metálico.

De acuerdo a los resultados obtenidos, postulamos un modelo para explicar la formación de las NPs-Fe donde las vacancias de azufre se consideran sitios de nucleación que pueden difundir y coalescer en un proceso de nucleación seguido por la maduración de Oswald. Esto es consistente con nuestra observación respecto a la dependencia de las NPs con la energía iónica y explica su reactividad en profundidad hacia la oxidación.

### 3.5. Referencias

- [1] Rosso, K.M., Becker, U., Hochella, M.F. "Atomically resolved electronic structure of pyrite {100} surfaces: An experimental and theoretical investigation with implications for reactivity". *Am Mineral*, 80, 1535–48, 1999.
- [2] Andersson, K., Nyberg, M., Ogasawara, H., Nordlund, D., Kendelewicz, T., Doyle, C.S., et al. "Experimental and theoretical characterization of the structure of defects at the pyrite  $\text{FeS}_2(100)$  surface". *Physical Review B - Condens Matter Mater Phys.*, 70, 195404, 2004.
- [3] Chaturvedi, S., Katz, R., Guevremont, J., Schoonen, M., Strongin, D.R. "XPS and LEED study of a single-crystal surface of pyrite". *Am Mineral.*, 81, 261–264, 1996.
- [4] Hapke, B. "Space weathering from Mercury to the asteroid belt". *Journal Geophys Res.*, 106, 10039, 2001.
- [5] Brunetto, R., Strazzulla, G. "Elastic collisions in ion irradiation experiments: A mechanism for space weathering of silicates". *Icarus*, 179, 265–273, 2005.
- [6] Wächtershäuser, G. "On the chemistry and evolution of the pioneer organism". *Chemistry and Biodiversity*. 4, 584-602, 2007.
- [7] Burbine, T., Binzel, R.P. "Small Main-Belt Asteroid Spectroscopic Survey in the Near-Infrared". *Icarus*, 159, 468–499, 2002.
- [8] Dukes, C., Baragiola, R., McFadden, L. "Surface modification of olivine by  $\text{H}^+$  and  $\text{He}^+$  bombardment". *Journal Geophys Res.*, 104, 1865–1872, 1999.
- [9] Hapke, B. "Darkening of silicate rock powders by solar wind sputtering". *Moon.*, 7, 342–355. 1973.
- [10] Pillinger CT. "Solar-wind exposure effects in the lunar soil". *Reports Prog Phys.*, 42, 897–961, 2001.
- [11] Cristina, L., Gomez, L., Vidal, R., Ferron, J. "Diffusion of implanted nitrogen in the  $\text{Cu}(001)$  surface". *Journal of Physical D - Applied Physics.*; 43(18), 2010.
- [12] Cristina, L.J., Moreno-López, J.C., Sferco, S.J., Passeggi, M.C.G., Vidal, R.A., Ferrón, J. "Surface characterization of self-assembled N-Cu nanostructures". *Applied Surface Science*, 258, 2047–2051, 2012.
- [13] Leibslle, F.M., Flipse, C.F.J., Robinson, A.W. "Structure of the  $\text{Cu}\{100\}$ -c  $(2 \times 2)\text{N}$  surface: A scanning-tunneling-microscopy study". *Physical Review B*, 47, 15865–1568, 1993.
- [14] Leibslle FM. "Nanostructure fabrication on copper surfaces". In: *Surface Science*. 2002. p. 33–40.
- [15] Wächtershäuser, G. "Before enzymes and templates: theory of surface metabolism". *Microbiological Reviews*, 52(4):452–484, 1988.
- [16] Russell, M.J., Martin, W. "The rocky roots of the acetyl-CoA pathway". *Trends in Biochemical Sciences*, 29, 358-363, 2004.
- [17] Ding, L., Fan, X., Sun, X., Du, J., Liu, Z., Tao, C. "Direct preparation of semiconductor iron sulfide nanocrystals from natural pyrite". *RSC Adv. The Royal Society of Chemistry*, 3(14):4539–43, 2013.
- [18] Rickard, D.T., David, T. "Pyrite : a natural history of fool's gold". Oxford University press, 297, 2015.
- [19] Reimann, S.M., Manninen, M. "Electronic structure of quantum dots". *Review of Modern Physics. American Physical Society*, 74(4), 1283–1342, 2002.
- [20] van der Wiel, W.G., De Franceschi, S., Elzerman, J.M., Fujisawa, T., Tarucha, S., Kouwenhoven, L.P. "Electron transport through double quantum dots". *Review of Modern Physics. American Physical Society*, 17; 75(1):1–22, 2002.
- [21] Kuemmeth, F., Bolotin, K., Shi, S-F, Ralph, D.C. "Measurement of discrete energy-level spectra in individual chemically-synthesized gold nanoparticles". 2008 Sep 3.

- [22] McEuen, P.L., Klein, D.L., Roth, R., Lim, A.K.L., Alivisatos, A.P. "A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal". *Nature*. Nature Publishing Group, 389(6652): 699–701, 1997 Oct 16
- [23] Sato, T., Ahmed, H., Brown, D., Johnson, B.F.G. "Single electron transistor using a molecularly linked gold colloidal particle chain". *Journal Applied Physics*. AIP Publishing, 82(2):696, 1997.
- [24] Tekiel, A., Miyahara, Y., Topple, J.M., Grutter, P. "Room-Temperature Single-Electron Charging Detected by Electrostatic Force Microscopy". 7(5): 4683–4690, 2013
- [25] Maeda, K., Okabayashi, N., Kano, S., Takeshita, S., Tanaka, D., Sakamoto, M., et al. "Logic Operations of Chemically Assembled Single-Electron Transistor". *ACS Nano*, 6(3):2798–2803, 2012.
- [26] Klajn, R., Stoddart, J.F., Grzybowski, B.A. "Nanoparticles functionalised with reversible molecular and supramolecular switches". *Chem Soc Rev*. The Royal Society of Chemistry, 39(6):2203–37, 2010.
- [27] Sun, Q., Wang, Y.A., Li, L.S., Wang, D., Zhu, T., Xu, J., et al. "Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots". *Nat Photonics*. Nature Publishing Group, 1(12):717–22, 2007.
- [28] Briggs, D. and Seah, M. P. "Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy". 2010; 6(6):1984.
- [29] Moslemzadeh, N., Tamara, M., Raval, R., Prior, D., Preston, M.R. "Improved efficiency of the sputtering technique for pyrite surface and its effect on reduction of electron beam damage". *Surf Interface Anal*. 2009; 41(1):1–5.
- [30] Guevremont, J.M., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A. "Effects of surface imperfections on the binding of  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  on  $\text{FeS}_2(100)$ : using adsorbed Xe as a probe of mineral surface structure". *Surface Science*, 391(1–3):109–124, 1997.
- [31] Joyce, J.J., Del Giudice, M., Weaver, J.H. "Quantitative analysis of synchrotron radiation photoemission core level data". *Journal Electron Spectros Relat Phenomena*. 1989; 49(1):31–45.
- [32] Guevremont, J.M., Elsetinow, A.R., Strongin, D.R., Bebie, J., Schoonen, M.A.A. "Structure sensitivity of pyrite oxidation: Comparison of the (100) and (111) planes". *Am Mineral*. 1998; 83(11–12 PART 1): 1353–6.
- [33] Guevremont, J.M., Bebie, J., Elsetinow, A.R., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A. "Reactivity of the (100) plane of pyrite in oxidizing gaseous and aqueous environments: Effects of surface imperfections". *Environ Sci Technol*. 1998; 32(23):3743–8.
- [34] Sanchez-Arenillas M, Mateo-Marti E. "Spectroscopic study of cystine adsorption on pyrite surface: From vacuum to solution conditions". *Chem Phys*. 2015
- [35] Buckley, A.N., Woods, R. "The surface oxidation of pyrite". *Applied Surface Science*. 1987; 27:437–52.
- [36] Karthe, S., Szargan, R., Suoninen, E. "Oxidation of pyrite surfaces: a photoelectron spectroscopic study". *Applied Surface Science*. 1993; 72:157–70.
- [37] Nesbitt, H.W., Muir, I.J. "X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air". *Geochim Cosmochim Acta*. 1994; 58(21):4667–79.
- [38] Schaufuss AG, Nesbitt HW, Kartio I, Laajalchto K, Bancroft GM, Szargan R. "Incipient oxidation of fractured pyrite surfaces in air". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. *Surf Sci*. 1998; 96:69–82.
- [39] Eggleston, C.M., Ehrhardt, J., Stumm, W. "Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics; an XPS-UPS, STM, and modeling study". *Am Mineral*. 1996 Oct; 81(9–10):1036–56.
- [40] Schaufuss, A.G., Nesbitt, H.W., Kartio, I., Laajalchto, K., Bancroft, G.M., Szargan, R. "Reactivity of surface chemical states on fractured pyrite". *Surface Science*, 411:321–328, 1998.
- [41] Knipe, S.W., Mycroft, J.R., Pratt, A.R., Nesbitt, H.W., Bancroft, G.M. "X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulfide minerals". *Geochim Cosmochim Acta*. 1995; 59:1079–90.

- [42] Nesbitt, H.W., Bancroft, G.M., Pratt, A.R., Scaini, A.M.J. "Sulfur and iron surface states on fractured pyrite surfaces". *Am Mineral*. 1998; 83: 1067–76.
- [43] Nesbitt, H.W., Scaini, M., Höchst, H., Bancroft, G.M., Schaufuss, A.G., Szargan, R. "Synchrotron XPS evidence for  $\text{Fe}^{2+}$ -S and  $\text{Fe}^{3+}$ -S surface species on pyrite fracture-surfaces, and their 3D electronic states". *Am Mineral*. 2000; 85(5–6):850–7.
- [44] McIntyre, N.S., Zetaruk, D.G. "X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides". *Anal Chem*. 1977; 49:1521–9.
- [45] Ziegler, J.F., Ziegler, M.D., Biersack, J.P. "SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010)". *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms*. Elsevier B.V.; 2010; 268(11–12):1818–23.
- [46] Powell, A.J. "NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database". 2000.
- [47] Mycroft, J.R., Bancroft, G.M., McIntyre, N.S.W., Hill, I.R. "Detection of sulphur and polysulphides on electrochemically oxidized pyrite surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy". *Journal Electroanalytical Chem.*, 292,139–152, 1990
- [48] Leveneur, J., Waterhouse, G., Kennedy, J., Metson, J.B., Mitchell, D.R.G. "Nucleation and growth of Fe nanoparticles in  $\text{SiO}_2$ : A TEM, XPS, and Fe L-Edge XANES investigation". *Journal of Physical Chemistry C.*, 115(43):20978–85, 2011.
- [49] Arruebo, M., Fernandez-Pacheco, R., Ibarra, M.R.SJ. "Magnetic Nanoparticles for drug delivery". *Nano Today*. 2007;2:22–32.
- [50] Seo, M., Lumsden, J.B., Staehle, R.W. "An AES analysis of oxide films on iron". *Surface Science*. 1975; 50(2):541–52.
- [51] Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J.M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., Baro, A.M. "WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology". *Rev Sci Instrum*. 2007; 78(1).
- [52] Pomiro, F., Candia, A.E., Montoro, S., Passeggi, M.C.G. Jr., Ruano, G., Ferrón, J., "Iron nanoparticles generation by ion bombardment on pyrite". *Journal of Physical Chemistry C*, 121, 26117–26124, 2017.
- [53] Feenstra, R.M., Stroscio, J., Fein, A.P. "Tunneling spectroscopy of the  $\text{Si}(111)2 \times 1$  surface". *Surface Science*. 1987;181(1–2):295–306.
- [54] Feenstra, R.M. TWA and FAP. "Real-space observation of  $\pi$ -bonded chains and surface disorder on  $\text{Si}(111)2 \times 1$ ". *Physical Review Letter*. 1986; 56:608.
- [55] Herbert, F.W., Krishnamoorthy, A., Van Vliet, K. J., Yildiz, B. "Quantification of electronic band gap and surface states on  $\text{FeS}_2(100)$ ". *Surface Science*, 618, 53–61, 2013.
- [56] Eyert, V., Höck, K.-H., Fiechter, S., Tributsch, H. "Electronic structure of  $\text{FeS}_2$ : The crucial role of electron-lattice interaction". *Physical Review B*, 57(11):6350–9, 1998.
- [57] Mikhlin, Y.L., Romanchenko, A.S. "Gold deposition on pyrite and the common sulfide minerals: An STM/STS and SR-XPS study of surface reactions and Au nanoparticles". *Geochimical Cosmochimical Acta*. 2007; 71(24):5985–6001.
- [58] Mikhlin, Y., Romanchenko, A., Likhatski, M., Karacharov, A., Erenburg, S., Trubina, S. "Understanding the initial stages of precious metals precipitation: Nanoscale metallic and sulfidic species of gold and silver on pyrite surfaces". *Ore Geol Rev*. Elsevier B.V.; 2011; 42(1):47–54.
- [59] Ruano, G., Pomiro, F., Ferrón, J. "Surface Chemical Reactions Induced on Pyrite by Ion Bombardment". *Surface Science*, 667, 138–147, 2018.
- [60] Ferrón, J., Bernanrddez, L.S., Goldberg, E.C., Buitrago, R.H. "Surface concentration changes in Cu-Zn alloys under ion bombardment". *Applied Surface Science*. 1983; 17:241–8.

- [61] Ferrón, J., Vidal, R. *“Ion mixing and backscattering effect in AES depth profiling”*. Applied Surface Science. 1986; 27:329–37.
- [62] Raikar, G.N., Thurgate, S.M. *“An Auger and EELS study of oxygen adsorption on FeS<sub>2</sub>”*. Journal Phys Condens Matter. 1991;3:1931–9.
- [63] Zhang, Y.N., Law, M., Wu, R.Q. *“Atomistic Modeling of Sulfur Vacancy Diffusion Near Iron Pyrite Surfaces*. J Phys Chem C. 2015;119(44):24859–64”.

# ***Capítulo 4***

## ***Caracterización magnética de NPs-Fe oxidadas***

---

### **4.1. Introducción**

De todos los campos que abarca la nanociencia, el nanomagnetismo es sin duda, uno de los más relevantes. Desde tiempos inmemoriales se conoce la existencia de objetos denominados imanes, a partir de los cuales durante muchos siglos se han diseñado aplicaciones encaminadas a aprovechar la propiedad magnética de los mismos. Como ejemplos dispares podemos mencionar la brújula y, mucho más reciente, dispositivos de almacenamiento y procesamiento de datos.

Los dispositivos electrónicos actuales están basados en mayor o menor medida en la carga del electrón, razón por la cual se han desarrollado sistemas basados en la orientación selectiva de spines, dando comienzo a la spintrónica, directamente ligada con el magnetismo nuclear. Además de las aplicaciones, el nanomagnetismo tiene gran interés desde un punto de vista fundamental, dado que numerosos fenómenos físicos asociados con la baja dimensionalidad surgen en este campo. Su

entendimiento y control serán fundamentales para el desarrollo tecnológico futuro en aplicaciones tales como: soportes de almacenamiento magnético de información a escala molecular, computación cuántica, sensores, biomagnetismo, entre otros. Por ello, es necesario contar, no sólo con técnicas de fabricación que permitan obtener este tipo de nanoestructuras, sino también con técnicas de caracterización con la resolución espacial y temporal adecuadas, así como la sensibilidad necesaria para estudiar los procesos en la nanoescala. En este sentido, las microscopías de barrido por sonda local (SPM, del inglés *Scanning Probe Microscope*) en general y, en concreto, la microscopia de fuerza magnética (MFM, del inglés *Magnetic Force Microscope*) son herramientas únicas debido a su versatilidad, alta resolución y sensibilidad. El MFM se introdujo por primera vez en la década del 80 [1], y desde entonces ha sido usado con asiduidad para estudiar fenómenos magnéticos en la nanoescala.

En este Capítulo se comentará de manera breve los aspectos generales del magnetismo en los materiales. Asimismo, se describirán las técnicas usadas en esta Tesis para la caracterización de las nanoestructuras: AFM y MFM.

## 4.2. Características de los materiales magnéticos

Se puede decir, aunque no en sentido estricto, que el magnetismo tiene su origen en las “cargas en movimiento”. Se sabe que una corriente eléctrica genera un campo magnético a su alrededor, y también, el espín (más precisamente, el momento angular de espín) de los electrones tiene asociado un momento dipolar magnético, el cual es fuente de un campo magnético asociado que llena el espacio que rodea al electrón (o cualquier otra partícula que posea espín). En este último caso, no es estrictamente correcto hablar de un “movimiento” del electrón, pero que sea el momento angular de espín el generador del campo magnético de la partícula, da la imagen clásica de movimiento de rotación de la misma. Si bien existe una clasificación más amplia de los materiales en cuanto a sus propiedades magnéticas, pueden dividirse en tres grandes grupos: diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos; características que se describirán en las secciones siguientes.

### 4.2.1. Diamagnetismo

Los materiales denominados diamagnéticos tienen la característica de ser repelidos por los imanes, fue descubierto en 1845 por el físico y químico Michael Faraday, cuando observó que una pieza de bismuto era repelido por un imán, cualquiera fuese el polo que se acercara a la misma; pero cuando no estaba en presencia de un imán no presentaba ninguna propiedad magnética. Esta experiencia indicaba que el campo magnético generado por el imán inducía (de manera espontánea y no permanente) en el bismuto un dipolo magnético de sentido opuesto.

El diamagnetismo se puede explicar a partir de la configuración electrónica de los átomos o de los sistemas moleculares. Lo presentan aquellos sistemas moleculares que contengan todos sus electrones apareados, y también, los sistemas atómicos o iónicos que contengan orbitales completamente llenos, es decir, con los espines de los electrones del último nivel apareados. En consecuencia, el momento magnético neto en estos sistemas, el cual tiene contribuciones tanto del momento dipolar magnético debido al movimiento orbital de los electrones como de su momento dipolar magnético de espín, es prácticamente nulo, por lo que el material se comporta como magnéticamente neutro. Por estos motivos, el diamagnetismo está presente siempre en toda la materia, pero su efecto, es en general muy débil y queda enmascarado por el paramagnetismo o el ferromagnetismo. Solo sistemas muy orientados (ejemplo, HOPG) presentan un efecto diamagnético apreciable cuando se introduce en una región con alto campo magnético. También se sabe que se han hecho levitar pequeños seres vivos cuando éstos son expuestos a un altísimo campo magnético [2]. Algunos ejemplos de materiales diamagnéticos son: el bismuto metálico, el hidrógeno, el helio y demás gases nobles, el cobre, el oro, el silicio, el germanio, el HOPG, el bronce, el azufre, entre otros.

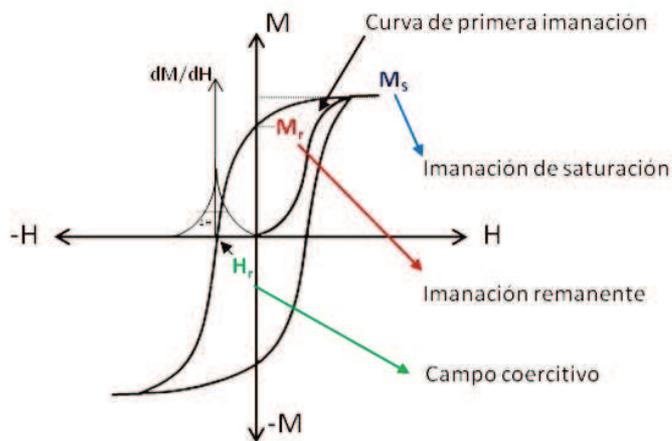
#### **4.2.2. Paramagnetismo**

Los materiales paramagnéticos son aquellos en los que sus átomos o moléculas presentan un momento dipolar magnético neto permanente no nulo; pero la suma de los momentos magnéticos de sus átomos o moléculas es nula. Estos materiales son magnéticamente neutros en ausencia de campo magnético externo, y tienen un comportamiento magnético muy débil en presencia de un campo externo polarizante. Si se aplica un campo magnético exterior lo suficientemente elevado, los momentos magnéticos de los materiales paramagnéticos tienden a ordenarse de forma paralela al mismo. Por tanto, los dipolos se orientan en la misma dirección y sentido que el campo aplicado, por lo que la susceptibilidad magnética, aunque débil, es positiva, y la permeabilidad relativa es ligeramente mayor que la unidad. A diferencia de los materiales ferromagnéticos, cuando se elimina el campo externo aplicado el efecto del paramagnetismo desaparece y el material vuelve a su estado magnético neutro. Algunos ejemplos de materiales paramagnéticos son: aluminio, sodio, aire, magnesio, titanio y wolframio, entre otros.

#### **4.2.3. Ferromagnetismo**

El ferromagnetismo es una propiedad que aparece sólo en determinados elementos, y se basa en un fenómeno cooperativo por el cual los momentos atómicos permanentes de muchos átomos o moléculas (agrupados en dominios) se acoplan entre sí como consecuencia de la interacción de intercambio entre los mismos. Este efecto desaparece a temperaturas superiores a un valor crítico, propia

de cada material, denominada temperatura de Curie. Para temperaturas superiores el material se comporta como paramagnético. La propiedad más importante que distingue a los materiales ferromagnéticos es la de presentar imanación, incluso en ausencia de campo magnético exterior. Por otra parte, en presencia de un campo magnético alterno  $H$  (externo al material), los materiales ferromagnéticos presentan histéresis, Figura 4.1. La forma de este ciclo es muy importante para numerosas aplicaciones: los materiales de ciclo ancho se conocen como magnéticamente duros y se utilizan en almacenamiento de energía o de información; mientras que los materiales que presentan un ciclo estrecho, denominados magnéticamente blandos, se suelen emplear como sensores y en generadores o transformadores, entre otros.



**Figura 4.1:** Curva de histéresis de un material ferromagnético junto a sus parámetros más relevantes.

Un bloque de una sustancia ferromagnética se encuentra, normalmente, en un estado desimanado o de magnetización neta cero. La razón de esto es que, en general, el interior del bloque se divide en dominios magnéticos, cada uno de los cuales está imanado espontáneamente a lo largo de direcciones diferentes, de esta manera, la imanación total o neta es nula, de forma que se minimiza la energía magnetostática del sistema. Cuando se aplica un campo externo, la imanación macroscópica del bloque del material cambia a un valor distinto de cero. Finalmente, cuando se aplica un campo  $H$  lo suficientemente intenso, se alcanza la imanación de saturación  $M_s$  (Figura 4.1), que sucede cuando hay un exceso de momentos magnéticos de los diferentes dominios orientados en la dirección y sentido del campo  $H$  aplicado. Esta curva de primera imanación es no lineal (Figura 4.1) y está relacionada con características termodinámicas de la deformación de dominios magnéticos e interacciones entre estos. Si en este punto se reduce el campo  $H$ , la imanación macroscópica se reduce (los dominios magnéticos se desordenan) y en general, no regresa por el camino original si el material es ferromagnético. Este comportamiento irreversible de la imanación se denomina histéresis y se debe a que los mecanismos de alineamiento de dominios, los movimientos de las fronteras de los dominios y la agitación térmica son mecanismos altamente no lineales.

Supongamos que después de alcanzar el estado de saturación, se disminuye el campo aplicado hasta cero, la imanación disminuye pero no alcanza un valor nulo como se muestra en la Figura 4.1. La muestra queda con una imanación remanente  $M_r$  (orden parcial de dominios) dando lugar a un campo de inducción magnética residual. Si se aumenta el valor del campo magnético en sentido negativo (opuesto al inicial), la imanación sigue disminuyendo hasta que se anula (siempre con campo externo aplicado), y el campo necesario para ello es el campo coercitivo intrínseco,  $H_r$ . Básicamente,  $H_r$  es el campo necesario requerido para invertir el sentido de la magnetización de los dominios. Si se sigue aumentando el campo en sentido negativo, se alcanza nuevamente un estado de saturación con magnetización  $-M_s$  (es decir, de sentido contrario al inicial). Realizando la variación de  $H$  en sentido inverso se obtiene el llamado ciclo de histéresis del material (Figura 4.1). El área encerrada por el ciclo es la energía disipada por el material en forma de calor en el proceso cíclico de imanación al que se lo ha sometido. En muchos casos se observa que los ciclos son simétricos respecto del origen  $(H,M)=(0,0)$ , aunque no siempre es así.

El ciclo de histéresis no es la única forma de caracterizar el proceso de imanación de un material ferromagnético. Los elementos ferromagnéticos más comunes son el hierro, el cobalto, el níquel y sus aleaciones. La imanación de saturación de estos materiales toma generalmente valores alrededor de 1 T, por ejemplo, el valor más alto de imanación de saturación a temperatura ambiente lo tiene una aleación de FeCo, y es de 2.5 T aproximadamente. Esta propiedad no sólo depende de la composición del material sino también de su estructura y de los tratamientos a los que ha sido sometido. Generalmente, el valor del campo coercitivo condiciona el rango de aplicaciones tecnológicas del material.

### 4.3. Técnicas de caracterización magnética

Las técnicas de caracterización magnética se pueden dividir entre técnicas de volumen y de superficie. En el primer grupo encontramos básicamente los magnetómetros tipo SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) y VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). Aunque los fundamentos son diferentes en ambos casos, con los dos sistemas se pueden medir ciclos de histéresis de las muestras en volumen, es decir, la magnetización neta volumétrica del material. Sin embargo, para el tipo de muestras que se van a estudiar en este trabajo, y para muestras nanoestructuradas en general, es conveniente utilizar técnicas de superficie, sensibles al estado magnético superficial de la muestra en estudio. La clasificación de estas técnicas puede basarse en distintas propiedades tales como la resolución espacial, la información en profundidad, y el tiempo de adquisición de cada imagen, entre otros parámetros.

Hay técnicas basadas en microscopias, y otras que necesitan una gran infraestructura (sincrotrones) como son las técnicas de neutrones o rayos X blandos [3], por lo que su uso suele ser muy selectivo en cuanto al tipo de material que se puede estudiar. Otras técnicas de gran interés por su alta resolución son: el SPLEEM (*spin-polarized low-energy electron microscopy*) [4], y el microscopio de efecto túnel polarizado

en spin (SP-STM) [5]. En esta tesis se ha empleado como técnica principal de medida la microscopía de fuerza magnética (MFM), con o sin campo magnético externo constante *in situ*. Para esto último fue necesaria la puesta a punto de un sistema que consta de una bobina inductora alimentada con una fuente bipolar con control de corriente (rango 0 - 2 A).

El MFM se destaca por su alta resolución espacial, sensibilidad y versatilidad para el estudio de diferentes tipos de muestras y, con el sistema de aplicación de campo externo es posible visualizar procesos de imanación en escala nanométrica, haciendo que sea la técnica más adecuada para el estudio de las muestras de esta tesis. Las medidas de MFM se complementarán con imágenes de topografía obtenidas mediante AFM adquiridas simultáneamente con las de MFM. En las secciones siguientes (4.3 y 4.4) se describirán con más detalles estas técnicas.

### 4.3.1. Microscopía de Fuerza Atómica

El AFM es uno de los sistemas más versátiles de la familia de las microscopías de barrido por sonda local (SPM del inglés, *scanning probe microscopy*). A grandes rasgos, el principio de operación consiste en la detección de la interacción entre una punta (sonda) y la muestra a examinar. Esta interacción puede tener diferentes orígenes y contribuciones, y variar dependiendo del sistema a estudiar. En primer lugar se describirán brevemente los elementos comunes a estos equipos, y después se introducirán los modos de medida habituales. Finalmente nos centraremos en el MFM, describiendo sus fundamentos y formación e interpretación de las imágenes magnéticas, ya que será el sistema empleado para estudiar las muestras de pirita irradiada con iones  $He^+$  que se presentan en esta tesis.

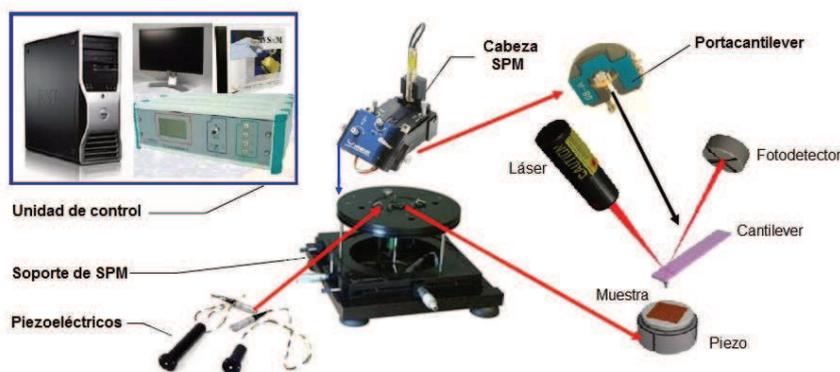


Figura 4.2: Esquema de los principales componentes de un sistema de microscopía de fuerza atómica (AFM).

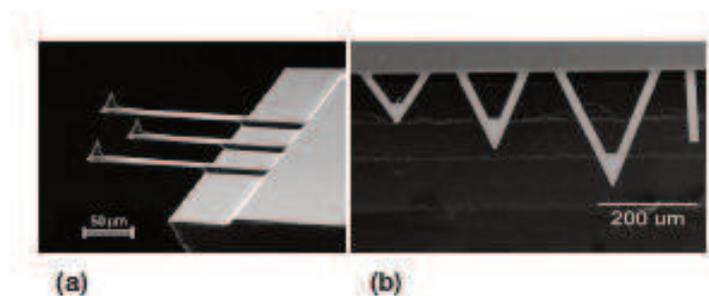
#### 4.3.1.1. Instrumentación

Para las mediciones de caracterización magnética llevadas a cabo en esta tesis se utilizó un sistema SPM comercial de marca Nanotec Electrónica SL que nos permite trabajar con las técnicas AFM

(microscopía de fuerza atómica), STM (microscopía túnel de barrido), KPFM (microscopía de fuerza por sonda Kelvin) y MFM (microscopía de fuerza magnética), todas en condiciones atmosféricas. El sistema cuenta con una electrónica de control individual modelo Dulcinea, conectada a una PC que lo comanda. Al SPM (en adelante AFM) se le ha añadido un sistema de inducción magnética *home made* para poder aplicar *in-situ* campos magnéticos externos pulsados durante el proceso de medida habitual, con la intensidad y estabilidad necesarias para el tipo de muestras que se quieren estudiar. Los principales componentes que constituyen un AFM, se muestran en la Figura 4.2 y se describen a continuación.

### (i) El *cantiléver* o detector de fuerzas.

Uno de los elementos críticos de un AFM es el *cantiléver* que detecta la fuerza de interacción (punta/muestra), si bien el *cantiléver* debe tener una alta sensibilidad, también hay que buscar un compromiso de estabilidad para que sus características sean las adecuadas en cada modo de operación. Básicamente, consiste en una micropalanca con una punta (piramidal o cónica) integrada en el extremo libre de la misma, preparadas por técnicas de microfabricación (*Budget Sensors Tech*). Los materiales más utilizados para su fabricación son monocristales de Si y  $Si_3N_4$ , sobre los cuales se puede depositar recubrimientos con diferentes propiedades para distintas aplicaciones: conductoras, magnéticas, modificadas, recubiertas con películas de Pt/Cr, Co/Cr, nanotubos de carbono, entre otros. A través de las propiedades mecánicas de los mismos, dependientes del material empleado, como así también de su densidad, geometría, se definen características y parámetros claves para elegir el detector de fuerzas adecuado para cada experimento.

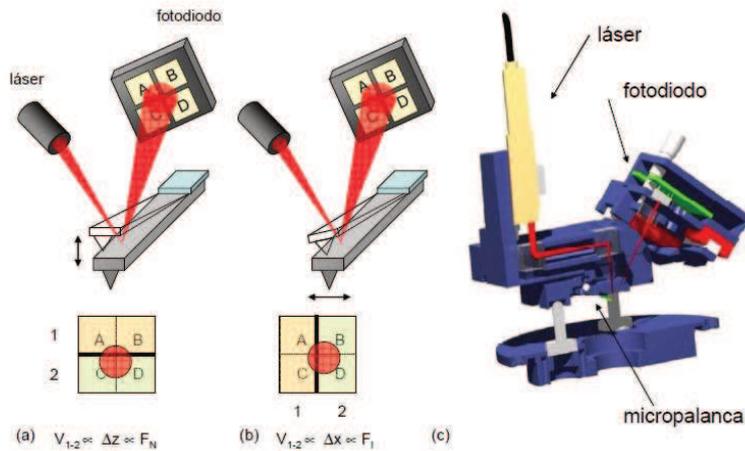


**Figura 4.3:** (a) Vista lateral de tres *cantilevers* rectangulares donde se aprecian las puntas en el extremo de cada uno y (b) Vista superior de tres *cantilevers* triangulares y una rectangular.

### (ii) El sistema de detección: cabezal del AFM

Para que el *cantiléver* pueda actuar como sonda es necesario un sistema que detecte la deflexión que se produce en el *cantiléver* como consecuencia de la interacción con la muestra. El AFM de nuestro

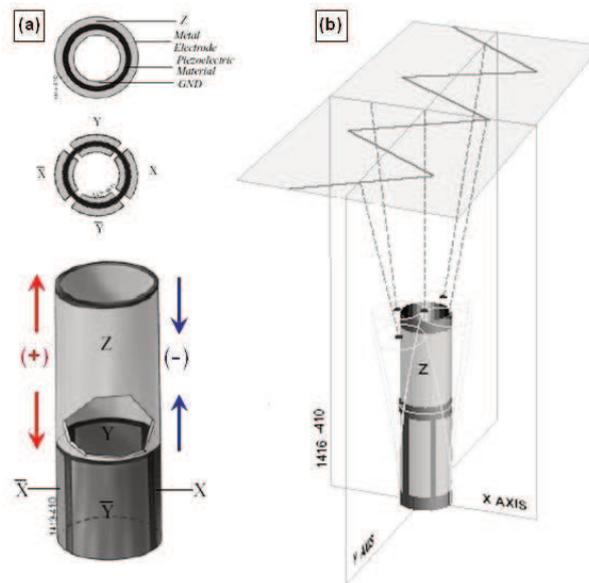
laboratorio usa un sistema de detección óptico, en el cual un láser altamente focalizado mediante dos prismas sobre la parte posterior del *cantiléver*, recoge el haz reflejado en un fotodiodo, sensible a la posición, el cual está dividido en cuatro sectores. Cada sector genera un voltaje proporcional a la intensidad recibida, de modo que podemos separar la contribución de las fuerzas normal y lateral como vemos en el esquema de la Figura 4.4. Todo este sistema está integrado en el cabezal del AFM de fábrica.



**Figura 4.4:** (a) Esquema del sistema de detección de la fuerza normal a través del fotodiodo. (b) Ídem para la fuerza lateral. (c) Esquema del cabezal de nuestro AFM.

### (iii) El sistema de barrido

Otro de los componentes fundamentales del microscopio AFM es el sistema de posicionamiento (aproximación punta/muestra) y barrido de la misma sobre la superficie. En nuestro AFM tanto el posicionamiento punta/muestra en Z (distancia entre la punta y la muestra) como el barrido en XY (plano de la muestra), se logra a partir del montaje de la muestra sobre un tubo recubierto de un material piezoeléctrico del tipo  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ , que se mueve en las direcciones XYZ según se lo indica la electrónica a través de un circuito de retroalimentación que controla la distancia punta/muestra (en Z), mientras se barre una pequeña área de la superficie de la misma (en XY). Es decir, es la muestra quien se desplaza durante el barrido, permaneciendo fijo el *cantiléver*. Si al material piezoeléctrico se le aplica un voltaje positivo (+) este se estira, en caso contrario (-) se contrae. De esta manera, como se puede ver en la Figura 4.5, el acercamiento (alejamiento) punta/muestra lo hace la parte superior del tubo, ya que se estira (contrae) en la dirección Z, respectivamente. En cambio, el barrido en XY lo genera la parte inferior del tubo, ya que dependiendo del voltaje positivo (+) o negativo (-), que se aplique a los sectores  $\pm X$  o  $\pm Y$  (siempre en sentido contrario), el tubo piezoeléctrico se curva como se observa en el esquema generándose el desplazamiento.



**Figura 4.5:** (a) Vista superior y lateral del tubo piezoeléctrico con sus respectivas particiones. (b) Esquema de proceso de barrido punta/muestra.

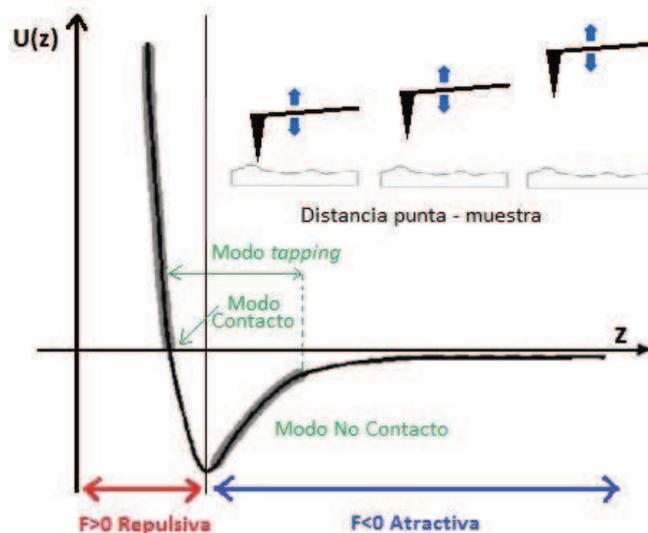
#### (iv) Unidad de control

La unidad de control, Figura 4.2, consiste básicamente en una unidad comercial de alto voltaje modelo Dulcinea [6] de Nanotec Electrónica S.L. conectada a un *Digital Signal Processor* (DSP) tipo M6701, todo ello controlado a través de una PC. Tanto para el control del sistema de adquisición de datos como para el procesado de las imágenes presentadas a lo largo de esta tesis se ha empleado el software WSxM [7]. El DSP es el encargado de recoger y procesar la señal procedente del fotodiodo y del control del movimiento del tubo piezoeléctrico. Tiene un rango de trabajo de  $\pm 10$  V que es necesario amplificar con la unidad de alto voltaje. Se pueden seleccionar las ganancias en función de las características de la muestra en estudio. Como habíamos visto, el fundamento de cualquier SPM en general, y del AFM en particular, es la medida de una magnitud física (interacción) que depende fuertemente con la distancia punta/muestra. Gracias al sistema piezoeléctrico es posible controlar la aproximación con una precisión sub-nanométrica a distancias comparables con el rango de dicha interacción, controlado por el sistema de retroalimentación (*feedback*). Básicamente, su funcionamiento consiste en comparar un parámetro de referencia, *set-point*, con el valor de nuestra interacción (en el caso del STM sería la corriente túnel). Idealmente, el sistema de *feedback* lo que hace es aplicar un voltaje al sector del piezoeléctrico que controla el movimiento en Z para acercar o alejar la muestra de tal modo que la diferencia entre el parámetro de control y el valor de la interacción sea cero. El modo habitual para tomar imágenes consiste en un barrido de la punta en el plano paralelo a la superficie (direcciones XY).

### 4.3.1.2. Modos de medida

Como ya hemos mencionado, con el AFM se mide la fuerza de interacción entre la punta y la muestra y, esta interacción puede tener distintas contribuciones dependiendo del sistema estudio. En general, con el microscopio de fuerzas, además de la información de la topografía, se pueden medir propiedades mecánicas como la adhesión, fricción [8], realizar experimentos de nanoindentación [9-11], propiedades eléctricas (potencial superficial) [12], conducción [13], disipación [14], propiedades magnéticas [15], entre otras.

En una primera clasificación se pueden diferenciar los modos de medida estático o de contacto, y dinámicos. En general, en ausencia de fuerzas eléctricas, magnéticas o de capilaridad, la interacción entre punta y muestra está gobernada por fuerzas intermoleculares. La curva de potencial que se muestra en la Figura 4.6 es la típica curva universal de interacción entre átomos, moléculas y también entre dos superficies y, en particular, entre la punta y la muestra en un microscopio de fuerzas.



**Figura 4.6:** Esquema del potencial de interacción entre la punta y la muestra en función de la distancia  $Z$  entre ambas.

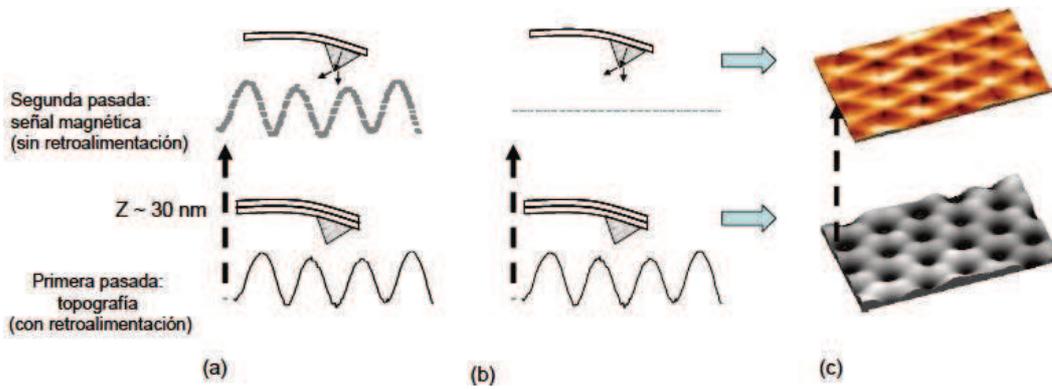
Este tipo de curvas presenta dos regímenes, uno atractivo y otro repulsivo. En el régimen atractivo las fuerzas de Van der Waals son predominantes, pudiendo, dadas la geometría de la punta y la muestra, asociarse dicha interacción por una esfera acercándose a un plano. El régimen repulsivo se alcanza cuando las nubes electrónicas de punta y muestra están en contacto, esta interacción puede dar lugar al almacenamiento de energía en forma de energía mecánica en el *cantiléver*. Estos dos regímenes, definen esencialmente los modos habituales de trabajo del AFM: modo estático (contacto) y modos dinámicos (no contacto y contacto intermitente/*tapping*).

## 4.4. Microscopia de Fuerza Magnética (MFM)

Como se explicó en el capítulo 2, el microscopio de fuerza magnética (MFM) es un modo especial de operación del AFM. A grandes rasgos, la principal diferencia es que se emplea una punta recubierta con una película de material magnético (Co/Cr) para medir la interacción entre la punta y una muestra con dominios magnéticos en su superficie. Fue introducido poco después del AFM [16] y, desde principios de los 90 ha sido ampliamente utilizado por su resolución y versatilidad, fundamentalmente en aplicaciones tecnológicas.

### 4.4.1. Interpretación de las imágenes experimentales

El modo habitual de trabajo en microscopia de fuerza magnética es el modo dinámico, pero dada la dependencia lineal de la amplitud, esta magnitud será sensible a la topografía de la muestra. Por otro lado, midiendo el desplazamiento en frecuencia (*off resonance*) se obtiene la interacción magnética. Sin embargo, hay que tener en cuenta la presencia de las interacciones de Van der Waals, de corto alcance. Por ello, la forma de medir la interacción magnética, de largo alcance, se realiza en nuestro sistema con lo que se conoce como modo *retrace*. Este método se basa en realizar dos barridos de la misma línea de la superficie en cada ocasión, la primera pasada a una distancia punta/muestra de unos pocos nm donde se mide la topografía, y la segunda a distancias tales que se minimice la contribución de Van der Waals, obteniéndose imágenes con contraste magnético. Es decir, la punta está oscilando a su frecuencia de resonancia con una amplitud dada. Se acerca hasta alcanzar el valor de amplitud correspondiente al *set point*, de forma que manteniéndola constante, se obtiene la imagen de topografía. En nuestro caso utilizaremos una amplitud de oscilación en torno a 10 nm de modo que siempre estemos a muy pocos nm de la superficie. Después de cada línea de topografía, se aleja la muestra a la distancia denominada *retrace Z lift*, típicamente 10-30 nm y se repite el mismo perfil grabado anteriormente (Figura 4.7 (a)), o bien se hace un barrido en una línea, lo que se conoce como *retrace fit to line* (Figura 4.7 (b)). La elección del modo del segundo barrido se hace con el objetivo de minimizar la componente de topografía en cada caso, de tal forma que en este segundo barrido, el movimiento de la punta se vea afectado únicamente por la interacción magnética local entre esta y la superficie.



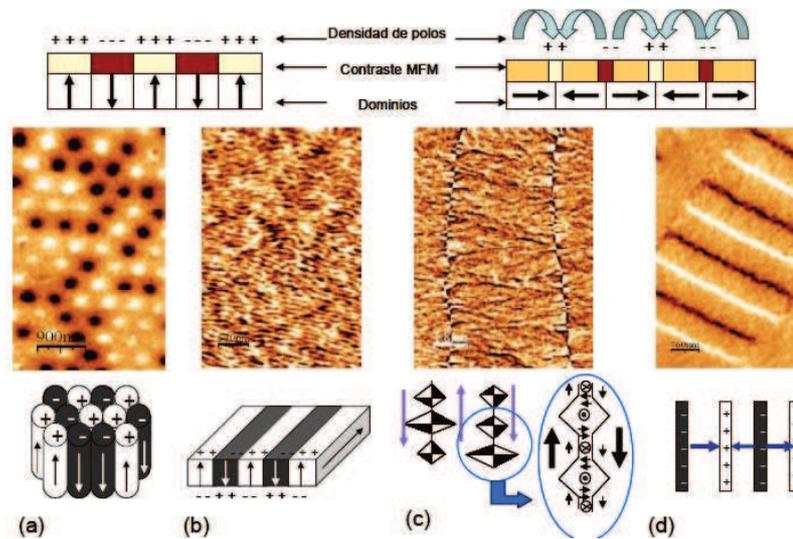
**Figura 4.7:** Esquema de cómo se realiza la segunda pasada para medir la interacción magnética: (a) modo *retrace* repitiendo la topografía; (b) modo *retrace* ajustándose a una línea; (c) Ejemplo de los dos barridos.

Una vez que se ha registrado la señal magnética, el siguiente paso es interpretar dicha señal, lo que no es para nada trivial. En 1988, Hartmann [17] planteó dos condiciones para una interpretación correcta de las imágenes de MFM:

$$H_K^{muestra} > M_S^{punta} \quad ; \quad H_K^{punta} > M_S^{muestra}$$

donde  $H_K$  es el campo de anisotropía y  $M_S$  la imanación de saturación. Si se cumple la primera de las condiciones, significa que la punta no modifica el estado magnético de la muestra, mientras que si se cumple la segunda de ellas la punta permanece estable durante todo el experimento. Suponiendo que se conoce el estado magnético de la punta, generalmente con la imanación paralela a su eje axial, el contraste de MFM, en primera aproximación, se asocia a la densidad de polos magnéticos en la superficie de la muestra [18]. No obstante, es necesario separar la interpretación de los contrastes para distintos tipos de muestras. En primer lugar, aquellas con anisotropía perpendicular, en las que los polos magnéticos están distribuidos en la superficie de los dominios. En este caso, el contraste positivo y negativo que se observa en la imagen de MFM está asociado a los dominios con imanación hacia arriba y hacia abajo Figura 4.8 (a). En cambio, en las muestras con anisotropía en el plano, los polos magnéticos están concentrados en las proximidades de las paredes de dominios.

Se pueden detectar diferentes tipos de contrastes en función del tipo de pared (Figura 4.8 (c) y (d)) que tengamos en la muestra: de tipo Néel, Bloch, *cross-tie* [19]. También se pueden encontrar situaciones en las que la imanación de la muestra esté principalmente en el plano pero con una pequeña componente fuera de plano, se conoce como *dense stripe domains* [20] (Figura 4.8 (b)).

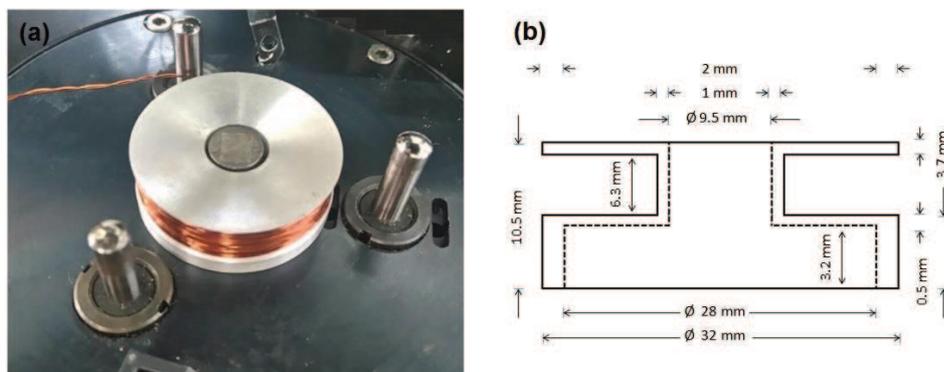


**Figura 4.8:** Interpretación de la señal de MFM en diferentes muestras (a) Nanohilos de Ni monodominio con imanación en la dirección axial; (b) lámina delgada de FePt con una componente oscilante de la imanación fuera de plano, los denominados *dense stripe domains*; (c) lámina delgada de FePt con la imanación en el plano en una zona en la que se aprecian dos paredes de tipo *cross-tie*; (d) Soporte de grabación longitudinal con el contraste centrado en las paredes de los dominios magnéticos.

## 4.5. Parte experimental

### 4.5.1. Caracterización del electroimán para la aplicación de pulsos magnéticos

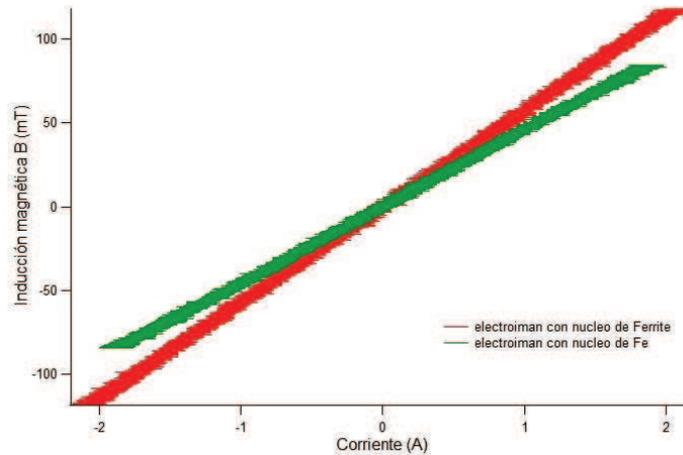
Uno de los objetivos de esta tesis es la caracterización magnética de NPs-Fe, generadas en la matriz de un sustrato de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) por bombardeo iónico con  $\text{He}^+$ , mediante MFM aplicando un campo magnético externo. Para ello se desarrolló un electroimán para generar la inducción magnética en la muestra, el cual fue construido de manera compatible con el cabezal de nuestro SPM (ver Figura 4.9 (a) foto del dispositivo actual, 4.9 (b) croquis del soporte de aluminio para la bobina).



**Figura 4.9:** (a) Electroimán *home made* montado al equipo de AFM con núcleo de Fe dulce, (b) dimensiones constructivas del electroimán diseñado por el Dr. Mario C.G. Passeggi (h) y construido en el taller del IFIS-Litoral por personal del mismo dirigidos por el Dr. Claudio Bonin.

El electroimán consta de un soporte de aluminio y un núcleo de hierro dulce cuyas dimensiones, Figura 4.9 (b). Para la bobina se utilizaron 600 vueltas de alambre de cobre de 0.35 mm de sección transversal cubierto con capa de aislación eléctrica. El núcleo de hierro tiene un diámetro menor al diámetro interno del soporte de aluminio, de manera que no está en contacto directo con el mismo.

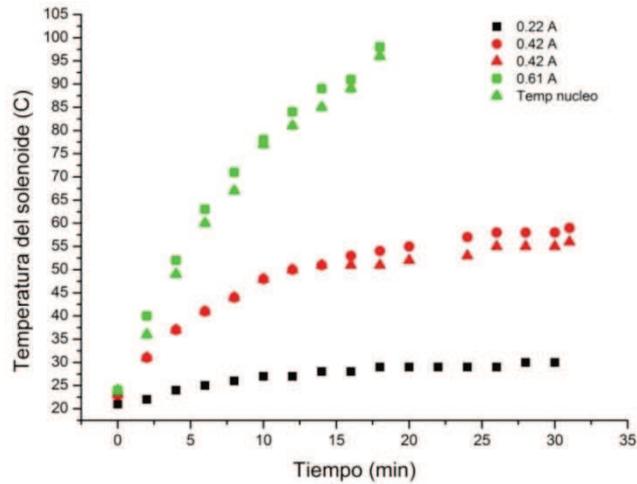
En la Figura 4.10 se presenta la curva de inducción magnética vs corriente, característica de nuestro electroimán, usando un núcleo de hierro (usado en la disposición final) o de ferrite.



**Figura 4.10:** Curva de histéresis del electroimán con dos núcleos diferentes.

La corriente máxima en el electroimán fue de 2 A, dando un campo de inducción magnética máxima de ~90 mT para el núcleo de Fe usado. Esta curva fue tomada a 500 mHz de frecuencia de barrido de campo, es decir, el período fue de 2 segundos. Como se observa en la curva, la corriente aplicada no alcanza a saturar el núcleo de hierro dulce (ni el de ferrite) produciendo una histéresis despreciable en ambos materiales y reflejados en un ciclo cerrado.

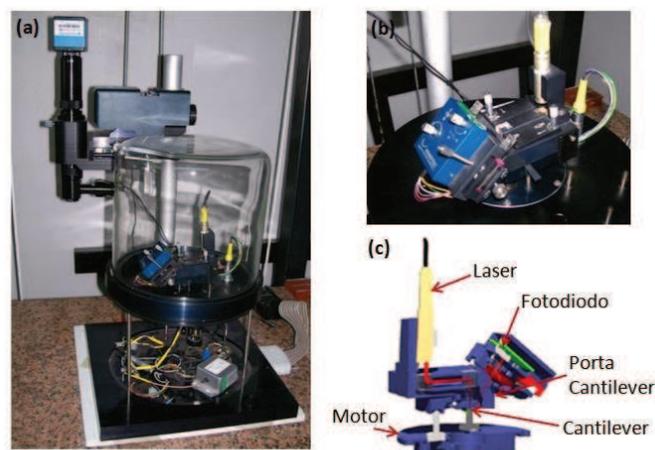
Dado que el solenoide presenta una resistencia no despreciable, alrededor de 10 Ohm a temperatura ambiente, disipa la potencia eléctrica en forma de calor, lo cual eleva la temperatura del electroimán. Esta cuestión es importante tenerla en cuenta debido a que la muestra se posiciona sobre el núcleo, en contacto directo con el mismo. Por este motivo se realizaron curvas de temperatura en función del tiempo para algunos valores de corriente aplicado al electroimán, ver Figura 4.11. Las curvas fueron medidas de la siguiente manera: se fijó la corriente a un dado valor y se fue midiendo a intervalos regulares de tiempo la temperatura en la parte exterior del solenoide (capa externa de espiras) y sobre el núcleo de hierro (triángulos rojo y verde).



**Figura 4.11:** Temperatura del solenoide medida en la capa exterior de espiras y en el núcleo (triángulos rojos y verdes), en función del tiempo, y para algunos valores de corriente aplicado al electroimán.

De la Figura 4.11 observamos que no es posible realizar mediciones con campos externos aplicados de manera continua, ya que las medidas estarían afectadas por un importante *drift* térmico. Por esto, trabajaremos aplicando campos magnéticos de manera pulsada durante pocos.

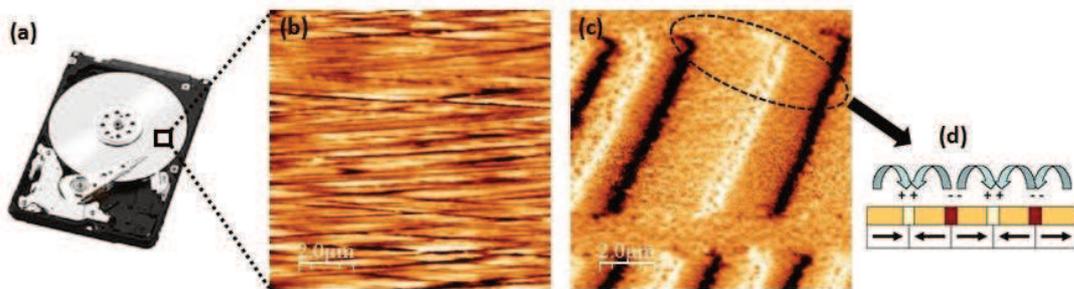
Con el electroimán incorporado al sistema MFM podemos generar un campo magnético externo pulsado de hasta 1kOe, perpendicular al plano de la muestra, permitiéndonos de esta manera, *switchear* la magnetización de las NPs-Fe (o de la punta del *cantiléver*). Para testear las puntas magnéticas usadas en las mediciones, se utilizó como referencia un disco rígido (medio de grabación longitudinal magnética) de PC. Este testeo se realizó antes y después de algunas sesiones de medición de las muestras usadas en la tesis. En la Figura 4.12 se muestra parte del sistema experimental empleado para esta etapa.



**Figura 4.12:** Cabezal SPM Nanotec Electrónica SL. Se observa la parte inferior del mismo conteniendo el porta cantiléver, así como un corte lateral que permite visualizar el sistema de detección de la deflexión de los mismos.

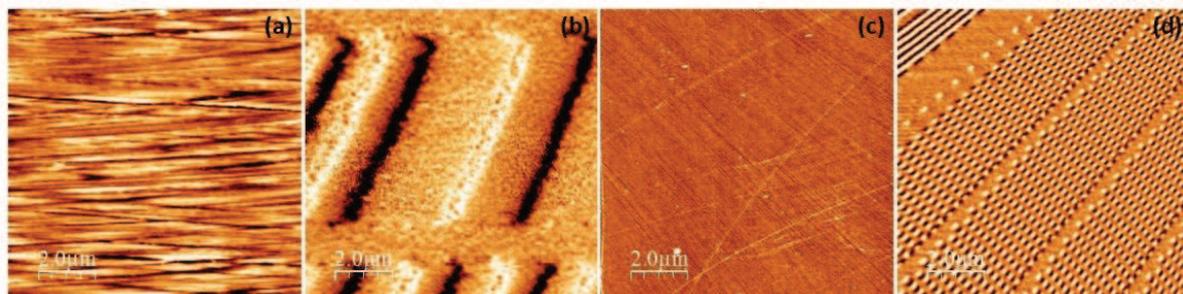
#### 4.5.2. Caracterización de muestras de referencia: MFM en discos rígidos

Por lo general los discos duros o medios de grabación longitudinal magnética han sido muy utilizados en la literatura, o bien como muestras de referencia, o como ejemplo de las aplicaciones del MFM para estudiar la estabilidad de la información almacenada o problemas de sobreescritura. Un trabajo más reciente es el presentado por Zhong *et al* [21] donde analizan la interpretación de imágenes de MFM en este tipo de sistemas estudiando el contraste en las zonas de transición. En nuestro caso aprovechamos el amplio conocimiento que existe acerca de la interpretación de la señal de MFM para este tipo de muestras y, junto con su alta coercitividad [22] empleamos este sistema para el calibrado de las puntas magnéticas.



**Figura 4.13:** (a) Fotografía de un disco rígido comercial de 160 Mb de capacidad de almacenamiento. (b) Imágenes AFM (10000 nm × 10000 nm) de topografía y (c) MFM con contraste magnético con 30 nm de *lift*. (d) Interpretación de la señal magnética.

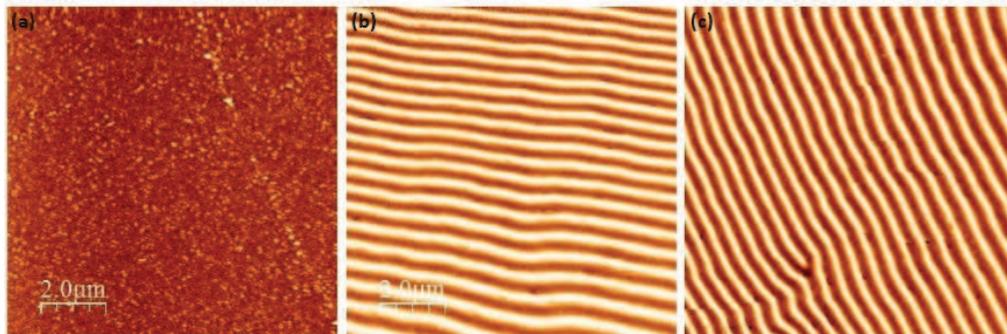
En la Figura 4.13 (a) se muestra una fotografía de un disco rígido, donde, en un punto arbitrario mediante AFM se visualiza su topografía de su superficie, en la Figura 4.13 (B) se aprecian los habituales surcos y en la Figura 4.13 (c) se distingue dos de sus pistas en la (imagen de MFM) el contraste está centrado en las paredes de los dominios (Figura 4.13 (d)).



**Figura 4.14:** Imágenes (10000 nm × 10000 nm) de dos discos rígidos comerciales de 160 Mb y 2 Gb. (a) y (c) AFM de topografía; y sus respectivas imágenes tomadas en MFM (b) y (d), con 30 y 20 nm de *lift*, respectivamente.

En las imágenes AFM y MFM de la Figura 4.14 se comparan dos discos rígidos comerciales (de 160Mb - magnetización horizontal, y 2Gb - magnetización vertical), en las cuales claramente pueden observarse las diferencias en la señal magnética. Estas imágenes reflejan la necesidad de almacenar más datos, y cómo a partir del advenimiento de la miniaturización, los dominios magnéticos son cada vez más pequeños. Esto incluso ha llevado a un avance considerable de la tecnología, pasando los dominios magnéticos en la superficie de un disco rígido de ser paralelos a perpendiculares (no se muestra aquí).

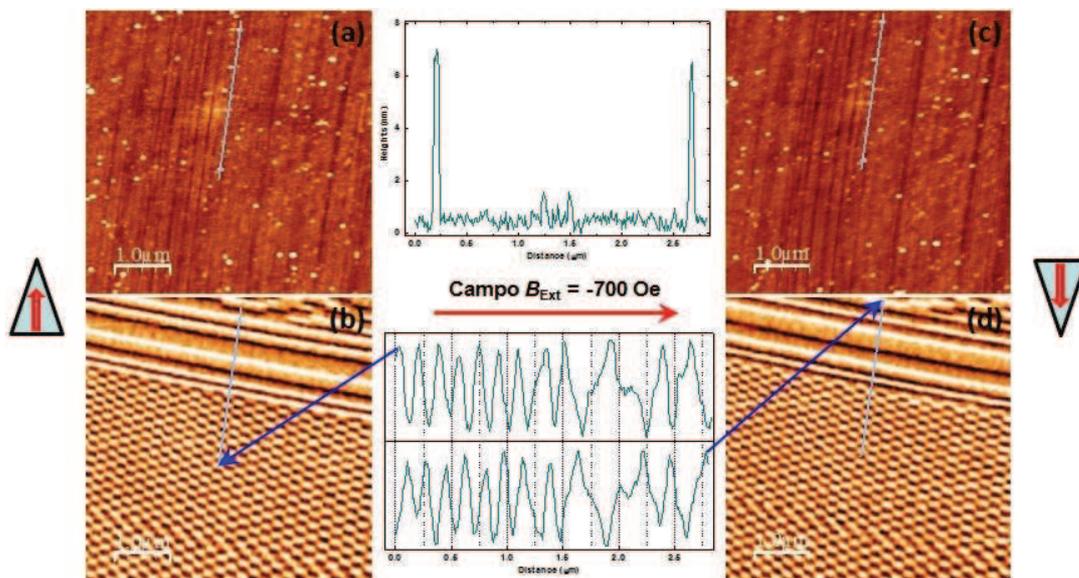
Otra muestra utilizada en nuestro grupo para obtener imágenes de MFM es el Permaloy,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (provista por el Dr. Alejandro Butera del Centro Atómico Bariloche), Figura 4.15. Esta aleación se utiliza en laminados de transformadores, cabezas de grabadoras magnéticas y sensores. La baja magnetoconstricción es crítica en aplicaciones industriales, ya que el rango de variación en placas muy finas podría causar serios inconvenientes en la estabilidad de las propiedades magnéticas.



**Figura 4.15:** Imágenes ( $10000 \text{ nm} \times 10000 \text{ nm}$ ) de  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  : (a) AFM de topografía; (b) MFM con 30 nm de *lift* y (c) MFM con 30 nm de *lift* de la misma muestra luego de acercarle un imán de neodimio (campo  $B$  de unos  $\sim 3 \text{ KOe}$ ) de manera de cambiar la orientación de los dominios magnéticos.

Como se mencionó anteriormente, con el electroimán fabricado en nuestro laboratorio es posible orientar la magnetización de las NPs en uno u otro sentido, en dirección al eje fácil de la punta, y por tanto, perpendicular a la superficie de la muestra. Con el fin de determinar la corriente necesaria (y consecuentemente el campo magnético) para invertir la magnetización de la punta del *cantiléver*, se aplicó distintos campos magnéticos (diferentes valores de corriente aplicado al electroimán) y se observó el contraste magnético en una misma zona de uno de los discos duros. El procedimiento seguido fue el siguiente: en primer lugar, se expuso la punta del *cantiléver* a la cara norte de un imán de neodimio con un campo magnético  $B$  de  $\sim 3 \text{ KOe}$ , y medimos imágenes AFM de topografía y MFM de un disco rígido comercial de 400 Gb. En las Figuras 4.16 (a) y (b) se muestran las imágenes adquiridas, observándose los típicos surcos y *clusters* de contaminantes en la imagen de topografía y los correspondientes dominios magnéticos en la imagen MFM. En las gráficas centrales se muestran los perfiles a lo largo de las líneas que se observan en ambas figuras. Con la punta aún en rango de medida, se aplica un campo magnético

externo de unos  $-700$  Oe y se vuelve a medir *in-situ* exactamente en el mismo lugar de la muestra. Como se puede ver en las Figuras 4.16 (c) y (d), mientras que la imagen AFM de topografía así como el perfil adquirido en el mismo sitio son idénticos a los de la Figura 4.16 (a), la imagen MFM de la Figura 4.16 (d) muestra exactamente el contraste inverso al de la Figura 4.16 (b), como queda demostrado a partir de la comparación de los perfiles tomados en ambas imágenes MFM. Esto muestra claramente que con el campo magnético externo generado con el electroimán se ha *switchado* (o invertido), solamente, la magnetización de la punta del *cantiléver*. En este caso, el campo de inducción magnética generado con el electroimán es menor al campo coercitivo de los dominios magnéticos del disco duro.

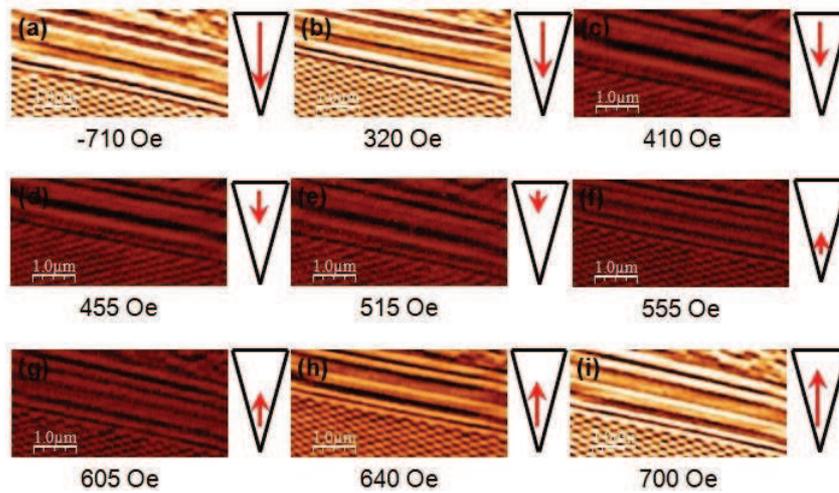


**Figura 4.16:** Imágenes ( $5000 \text{ nm} \times 5000 \text{ nm}$ ) (a) y (c) AFM de topografía y (b) y (d) MFM de un disco rígido comercial de 400 Gb. Mientras las imágenes de la izquierda se adquirieron luego de exponer la punta al imán y antes de aplicar el campo B externo, las de la derecha fueron tomadas luego de aplicar el campo B externo. Los perfiles de cada imagen están representados en las gráficas centrales.

### 4.5.3. Caracterización *in-situ* de la punta en su eje fácil

Conocido el tipo de contraste que presenta el disco duro en las imágenes de MFM, se lo emplea como muestra de referencia para estudiar cómo afecta la aplicación de un campo magnético axial para el tipo de punta que tenemos. Este campo se lleva a un valor dado y se deja que interactúe con la punta durante 5 segundos, luego se lleva a cero. Se obtienen imágenes consecutivas de la misma zona de la muestra variando el campo aplicado por debajo de los valores de campo coercitivo de la misma ( $\sim 2\text{KOe}$ ), sin afectar la estructura de dominios en ningún caso. Sin embargo, debido al carácter magnético de la punta, el contraste en la imagen de MFM debería ir cambiando. Inicialmente saturamos la punta del *cantiléver ex-situ* a lo largo de su eje fácil en sentido positivo, exponiendo la punta del mismo a la cara sur de un imán de neodimio con un campo magnético B de unos  $\sim 3\text{KOe}$ . Luego se mide la imagen de la Figura

4.17 (a), donde se alternan los contrastes claro y oscuro correspondientes a diferentes interacciones entre la punta y los dominios magnéticos: atractivos y repulsivos.



**Figura 4.17:** Imágenes de MFM para distintos valores de campo aplicado usando una punta de tipo Mikro-Masch. Los valores de campo magnético corresponden a los campos a los que se somete a todo el sistema durante 5seg, luego del cual se apaga el mismo y se mide la imagen de MFM respectiva. Los triángulos con las flechas rojas en su interior son una representación de la magnetización de la punta. Comparando las imágenes (a) y (i) vemos que se ha invertido la magnetización de la punta solamente.

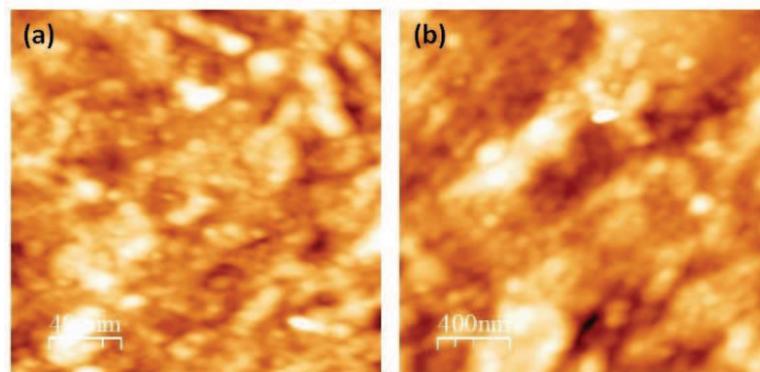
Si aplicamos campo con la bobina en la misma dirección de saturación no se produce ninguna variación en el contraste. En cambio, si comenzamos a aplicar campo en sentido contrario vemos cómo el contraste va decreciendo en intensidad (Figuras 4.17 (b) - (e)). Cuando llegamos a unos 410 - 520 Oe, el contraste ha cambiado radicalmente: la imanación de la punta empieza a volverse inestable (Figuras 4.19 (e) - (f)). Aumentando el campo por encima de 550 Oe, la imanación de la punta se orienta en su eje fácil pero en sentido negativo (Figura 4.17 (f) - (g)), ocasionando que la imagen invierta totalmente su contraste. Más aún, si continuamos aumentando el campo como se aprecia en la Figura 4.17 (h) la imagen se hace cada vez más nítida. A partir de los 700 Oe se observa que el contraste es similar aunque invertido respecto de la primera imagen (Figura 4.17 (a)). Esto es una clara que es la punta y no la muestra la que ha modificado su estado magnético. Todo esto está de acuerdo con la suposición de que se produce un comportamiento histerético del material que recubre la punta involucrado en la formación de las imágenes.

#### 4.5.4. Caracterización *in-situ* mediante MFM de pirita + NPs-Fe oxidadas

Las muestras utilizadas en este capítulo fueron preparadas *in-situ* en el sistema STM-UHV, como se detalló en el capítulo 3. Las muestras de pirita fueron cuidadosamente manipuladas antes de su introducción a la cámara de UHV, luego se limpiaron mediante ciclos de *sputtering* y *annealing*. Previo a la

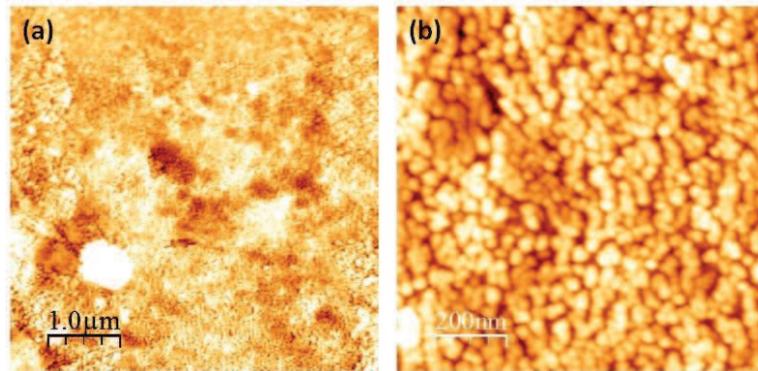
generación de NPs se realizaron mediciones de STM para corroborar que la superficie estuviese limpia. Las NPs se generaron con iones de  $\text{He}^+$  a 1 keV de energía cinética. Se adquirieron imágenes STM para observar la presencia o no de estas nanoestructuras, para inmediatamente después retirarlas del equipo para su medición con el MFM.

En la Figura 4.18 se muestran imágenes AFM de topografía con la rugosidad característica de la superficie de pirita. Cabe mencionar que esta técnica permite la adquisición de imágenes de mayor tamaño comparado con el STM-UHV, debido a las características estructurales de piezoeléctricos que utiliza cada sistema y también a las diferentes propiedades que se miden en cada caso.



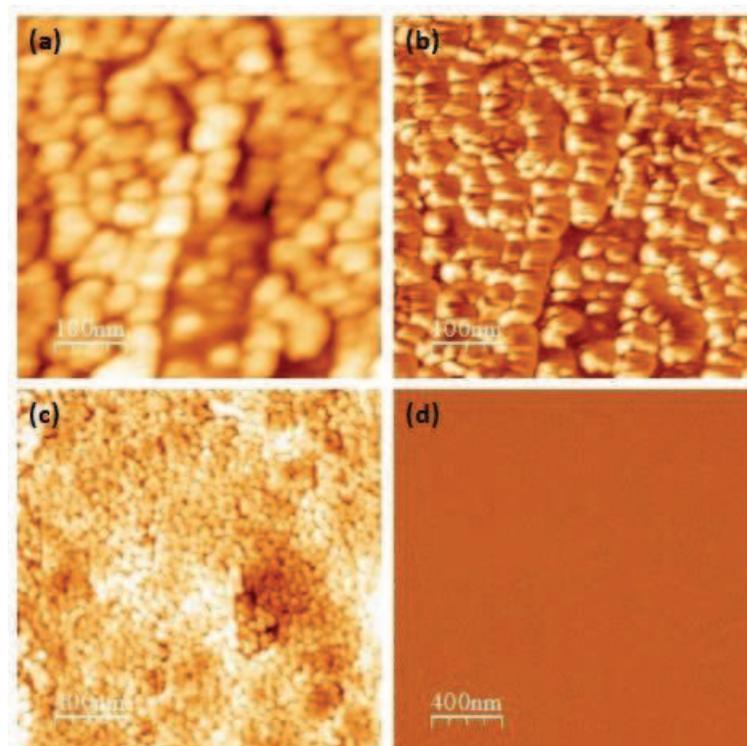
**Figura 4.18:** Imágenes AFM de topografía (2000nm × 2000nm) adquiridas en diferentes zonas de una superficie limpia de pirita.

Durante la operación en modo *tapping*, la amplitud de oscilación del *cantiléver* se mantiene constante. La selección de la frecuencia óptima de oscilación se realiza mediante la ayuda de un programa en la electrónica que comanda el equipo y, la fuerza sobre la muestra se ajusta automáticamente y se mantiene al menor nivel posible. Cuando la punta pasa sobre una zona muy elevada en la superficie, el *cantiléver* tiene menos espacio para oscilar y la amplitud de oscilación disminuye. Por el contrario, cuando la punta pasa por un agujero, el *cantiléver* posee más espacio para oscilar y la amplitud aumenta. El bucle digital de retroalimentación ajusta la separación punta-muestra de manera que se mantenga constante la amplitud y la fuerza sobre la muestra. Cuando la punta toca la superficie, la alta frecuencia utilizada en la oscilación (50 - 300 kHz) da lugar a una respuesta de la muestra con carácter rígido (elástico) de manera que las fuerzas de adhesión se ven enormemente reducidas. El modo *tapping* previene, por tanto, que la punta se quede “pegada” a la muestra causando daño durante el barrido. Además, no se producen desgarros o arrastre de la muestra debido a fuerzas por barrido ya que las fuerzas aplicadas son siempre verticales.



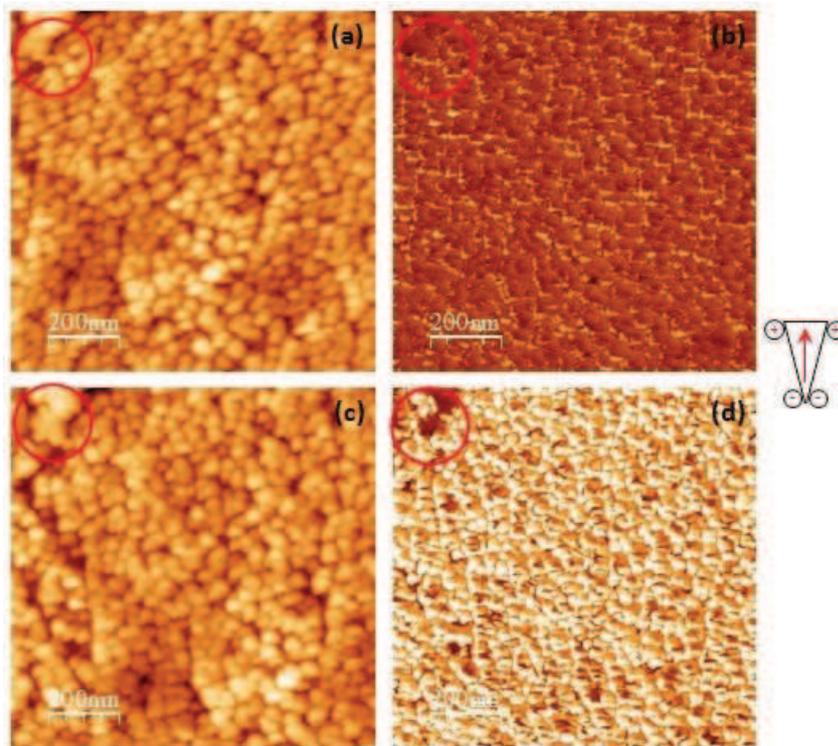
**Figura 4.19:** Imágenes AFM de topografía de pirita bombardeada con iones de  $\text{He}^+$  a 1 keV: (a) 10000 nm  $\times$  10000 nm, y (b) 1000 nm  $\times$  1000 nm.

En la Figura 4.19 (b) se presenta una imagen de AFM de topografía de una muestra de pirita irradiada con iones  $\text{He}^+$  de 1 keV de energía cinética. Claramente se puede notar la diferencia con la superficie limpia presentada en la Figura 4.18. Se realizaron mediciones MFM con distintos valores de *lift* (recordar que medimos en *retrace*) hasta encontrar las condiciones adecuadas para lograr observar señal magnética en las muestras. Estas NPs de Fe metálico, producto de la reducción de la pirita por la irradiación iónica, se oxidan al estar en contacto con la atmósfera. Mediante XPS hemos demostrado que estas partículas presentan el mismo comportamiento que la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), un mineral de hierro formado por un óxido mixto: ferroso-diférrico, con carácter ferromagnético a temperatura ambiente.



**Figura 4.20:** Imágenes de topografía y señal magnética adquiridas simultáneamente, de pirita bombardeada con  $\text{He}^+$  a 1 keV. Topografía (a) 500 nm  $\times$  500 nm y (c) 2000 nm  $\times$  2000 nm con sus imágenes de señal magnética (b) un *lift* de 12 y (d) 30 nm.

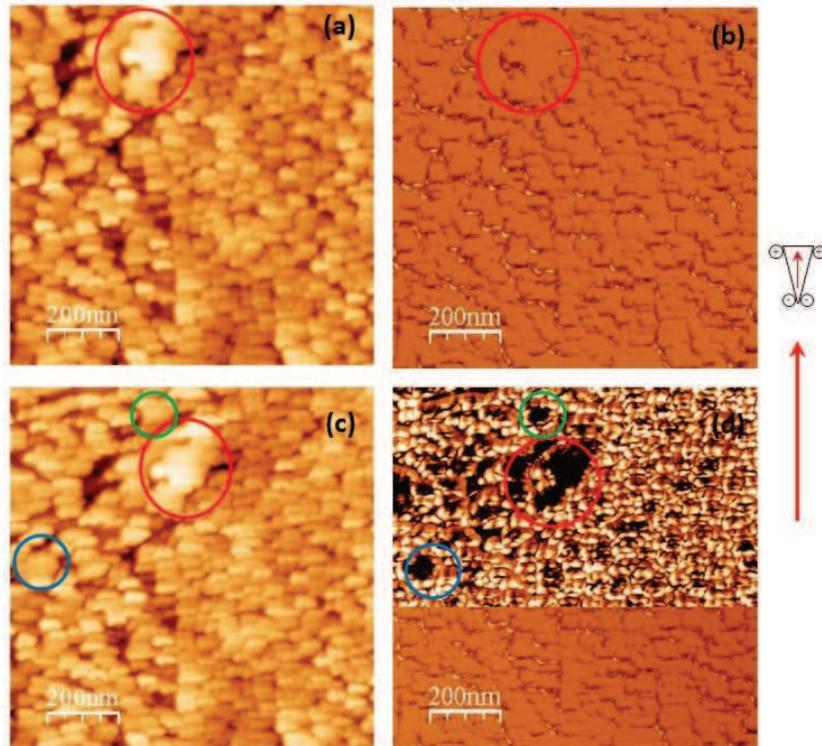
En la Figura 4.20 puede observarse imágenes de topografía en diferentes zonas del sustrato con sus respectivas imágenes MFM a diferentes *lifts*, en la 4.20 (b) con un *lift* de 12 nm, se observa que la señal MFM es una especie de promedio entre las señales topográficas y magnéticas, con una mayor contribución de la primera, es decir, prevalecen las fuerzas de interacción punta/muestra de Van del Waals frente a las magnéticas. Por otro lado, en la Figura 4.20 (d) en donde el *lift* se fijó en 30 nm no se observa ni topografía ni contraste magnético, y esto puede deberse a que el *lift* de 30 nm es muy grande lo que genera la pérdida de ambas señales.



**Figura 4.21:** Imágenes de topografía y señal magnética, de pirita bombardeada con  $He^+$  a 1 keV. Topografía (a) y (c) de tamaño 1000 nm x 1000 nm; (b) y (d) imágenes de señal magnética con un *lift* de 15 y 12 nm, respectivamente.

Ahora bien, observando la Figura 4.21, y realizando el mismo análisis que en las imágenes anteriores, vemos que ocurre un cambio en el contraste cuando disminuimos el *lift* de 15 a 12 nm. Con círculos rojos se marcan las zonas más relevantes, observándose en la Figura 4.21 (b) que las fuerzas de interacción magnéticas (bordes entre las nanoestructuras) parecen gobernar el sistema con la presencia de una pequeña componente topográfica. En la Figura 4.21 (d) no ocurre lo mismo. En esta última, la imagen muestra la existencia de zonas claras y oscuras correspondientes a una superficie topográficamente nanoparticulada y con aglomerados o *clúster* de mayor altura, respectivamente. En la Figura 4.21 (d) se sigue observando señal magnética (más débil que en 4.21 (b)), pero en esta situación la señal topográfica contribuye en mayor medida debido a que se está trabajando con un menor *lift* (12 nm). La zona superior

izquierda marcada con círculo rojo corresponde a partículas aglomeradas, la señal magnética en esta parte es más fuerte comparada con las NPs “individuales” o de menor tamaño, razón por la cual esta zona sobresale comparada con el resto de la imagen, esto no quiere decir que se haya perdido totalmente la contribución magnética, simplemente prevalece más la topografía.



**Figura 4.22:** Imágenes de topografía y señal magnética, de pirita bombardeada con  $\text{He}^+$  a 1 keV. Topografía (a) y (c) de tamaño 1000 nm x 1000 nm; imágenes de señal magnética, (b) con un *lift* de 18 nm y (d) con *lift* de 18 nm casi hasta la mitad de la imagen y luego se cambió a 12 nm.

El mismo análisis realizado en la Figura 4.21 se lleva a cabo en la Figura 4.22, donde las imágenes (a) y (c) son imágenes de topografía y (b) y (d) de MFM. Con esta medición se observa claramente cómo influye el valor de *lift* utilizado para favorecer las interacciones magnéticas o las de VdW. La Figura 4.22 (b) se obtuvo con un *lift* de 18 nm en donde se observa que la señal magnética se ve reflejada en las zonas intrapartículas (bordes) con un contraste más oscuro frente al resto de la imagen. En el caso de la Figura 4.22 (d) la adquisición comenzó con *lift* de 18 nm, obteniendo el mismo aspecto que la imagen (d) hasta cerca de la mitad de la imagen (barriendo en el sentido que indica la flecha roja de la Figura), y luego se realizó una disminución brusca de la distancia *lift* a 12 nm, con la intención de observar cómo cambian las contribuciones de ambas señales, al igual que la explicación realizada para la Figura 4.21 (d) en este último caso, la mitad superior de la imagen posee un mayor aporte de la topografía y, en aquellos lugares en donde las NPs hayan coalescido entre sí se ven con un contraste más oscuro producto de un aporte relativamente fuerte de las interacciones magnéticas.

## 4.6. Conclusiones

Se realizaron mediciones MFM en diferentes muestras de pirita irradiada con iones de  $\text{He}^+$  preparadas en el STM-UHV. Hemos visto cómo influyen los distintos valores de *lift* en las señales magnéticas y topográficas. Las NPs generadas presentaron las mismas características topográficas que las observadas en el STM, con la diferencia que los tamaños promedios de estas partículas en AFM fue algo más grande. Esta diferencia se debe a las características constructivas y a la variable de medición de cada técnica.

Como se explicó en el capítulo 3, las NPs-Fe generadas por bombardeo iónico sufren una rápida oxidación al estar en contacto con el oxígeno. Mediante XPS (capítulo 3), hemos demostrado que estas partículas oxidadas presentan el mismo comportamiento que un tipo de óxido de hierro conocido como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). La magnetita es el único óxido de hierro con características ferromagnéticas a temperatura ambiente. A pesar de ser uno de los óxidos de hierro más abundantes en la naturaleza, en superficies expuestas a una atmósfera oxidante como el aire se puede formar una fina capa de las especies no magnética a temperatura ambiente hematita o maghemita

Por MFM hemos determinado que para un valor de 12 nm de *lift* prevalece de manera marcada la señal magnética de las NPs-Fe oxidadas en nuestro sustrato, mostrando un contraste inverso al resto de la imagen. Por encima de este valor siempre ha pesado más la señal topográfica. Estos resultados nos ayudan a sustentar un poco más que las NPs formadas en la pirita, demostrado por XPS y AES en el capítulo 3, están formados por Fe metálico y que las mismas presentarían un carácter magnético remanente una vez que se oxidan al entrar en contacto con la atmósfera, el cual decrece con el tiempo.

## 4.7. Referencias

- [1] Martin, Y., Wickramasinghe, H. K., Moskowitz, B. "Magnetic Force Microscopy Techniques and Applications University of Minnesota". Appl Phys Lett. 50, 1987, 2008.
- [2] Simon, M.D., Geim, K. "Diamagnetic levitation: Flying frogs and floating magnets (invited)". J Appl Phys. 87(9):6200–6204, 2000.
- [3] Fischer, P., Kim, D.H., Chao, W., Liddle, J. A., Anderson, E. H. "Soft X-ray microscopy of nanomagnetism". Mater Today. 2006; 2:9.
- [4] El Gabaly, F., Gallego, S., Muñoz, C., Szunyogh, L., Weinberger, P., Klein, C., Schmid, A. K., McCarty, K.F. "Magnetic anisotropy and spin dynamics". Phys Rev Lett. 2006; 96:147202.
- [5] Bode, M. "Spin-polarized scanning tunnelling microscopy". Reports Prog Phys. 2003; 66(4):523–82.
- [6] Nanotec. "Technical specifications of Nanotec SPM control system" (electronic).
- [7] Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J.M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., Baro, A. "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology". Review of Scientific Instruments, 78, 2007.
- [8] Munuera, C., Ocal, C. "Real time scanning force microscopy observation of a structural phase transition in self-assembled alkanethiols". Time. 2006; 124:1–5.
- [9] Carrasco, C., Carreira, A., Schaap, I. A. T., Serena, P. A., Gómez-Herrero, J. M.G, Mateu, P. "Manipulation of the mechanical properties of a virus by protein engineering". PNAS. 2006; 103:13711.
- [10] Asenjo, A., Jaafar, M., Carrasco, E., Rojo, J.M. "Dislocation mechanisms in the first stage of plasticity of nanoindented Au(111) surfaces". Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys. 2006; 73(7):75431.
- [11] Navarro, V., Rodríguez De La Fuente, O., Mascaraque, A., Rojo, J.M. "Reduced hardness at the onset of plasticity in nanoindented titanium dioxide". Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys. 2008; 78(22):224107.
- [12] Palacios-Lidón, E., Abellán, J., Colchero, J., Munuera, C., Ocal, C. "Quantitative electrostatic force microscopy on heterogeneous nanoscale samples". Appl Phys Lett. 2005; 87(15):1–3.
- [13] Gómez-Navarro, C., Sáenz, J.J., Gómez-Herrero, J. "Conductance oscillations in squashed carbon nanotubes". Phys Rev Lett. 2006; 96(7):76803.
- [14] Cleveland, J.P., Anczykowski, B., Elings, V.B., Schmid, A. "Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy". Appl Phys Lett. 1998; 72:2613.
- [15] Tamayo, J.R.G. "Deformation, contact time, and phase contrast in tapping mode scanning force microscopy". Appl Phys Lett. 1998; 73:2926.
- [16] J.J. Sáenz, N. García, P. Grütter, E. Meyer, H. Heinzelmann, R. Wiesendanger, L. Rosenthaler, H.R. Hidber HJG. "Observation of magnetic forces by the atomic force microscope". J Appl Phys. 1987; 62:4293.
- [17] Hartmann, U. "Magnetic force microscopy: Some remarks from the micromagnetic point of view". J Appl Phys. 1988; 64(3):1561–4.
- [18] Hubert, A., Rave, W., Tomlinson, S.L. "Imaging Magnetic Charges with Magnetic Force Microscopy". Phys Status Solidi. 1997; 204:817–28.
- [19] Löhndorf, M., Wadas, A., Van Den Berg, H., Wiesendanger, R. "Structure of cross-tie wall in thin Co films resolved by magnetic force microscopy". Appl Phys Lett. 1996; 68(25):3635–7.
- [20] Asenjo, A., García, D., García, J.M., Prados, C., Vázquez, M. "Magnetic force microscopy study of dense stripe domains in Fe-B/Co-Si-B multilayers and the evolution under an external applied field". Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys. 2000; 62(10):6538–44.

- [21] Zhong, H., Peng, W., Tarrach, G., Drechsler, A., Jiang, J., Wei, D. "*Non-contact magnetic force microscopy of recording media by ex situ tip magnetization reversal method*". Journal Phys D Appl Phys. 2008; 41(8):85002.
- [22] Thompson, D., Best, J.S. "*The future of magnetic data storage technology*". IBM Journal Res Dev. 2000; 44(3):311–22.

# ***Capítulo 5***

## ***Crecimiento de $AlF_3$ sobre $Cu(111)$***

---

### **5.1. Introducción**

La composición, estructura y los mecanismos de crecimiento de películas delgadas sobre superficies metálicas son tópicos que han atraído gran interés en los últimos años. Los trabajos en este campo han sido motivados por los requerimientos de calidad, cada vez más exigentes, en la industria dedicada a la microelectrónica avanzada, a los dispositivos ópticos y magnéticos, así como también para el estudio de estructuras a escala nanométrica [1]. Existe un creciente interés en la aplicación de películas ultra-delgadas de aisladores como soporte de nanoestructuras, de manera tal de poder desacoplar sus estados electrónicos de aquellos relacionados con el sustrato [2,3]. Entre ellos se pueden mencionar los estudios de autoensamblado de moléculas orgánicas en capas ultra-delgadas de aisladores [4] y los estudios de las interacciones entre espines en cadenas lineales de átomos de Mn sobre islas de CuN [5], entre otros. El

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

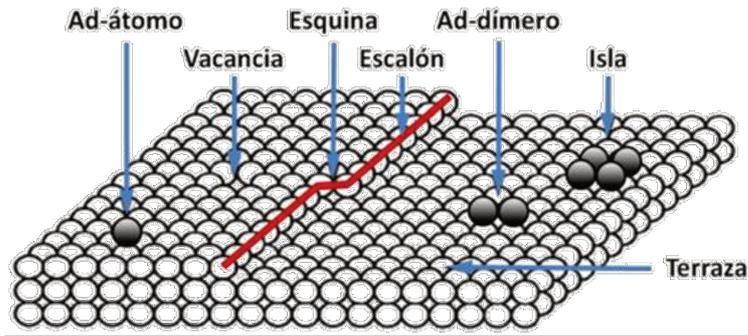
En los últimos años, con el fin de mejorar el entendimiento acerca del crecimiento de materiales aislantes sobre superficies metálicas, se han realizado una serie de experimentos STM que han reportado importantes resultados. Sun *et al.* [6], estudiando el crecimiento de capas múltiples de  $\text{NaCl}$  sobre  $\text{Au}(111)$ - $(22 \times \sqrt{3})$ , fueron capaces de observar selectivamente imágenes con resolución atómica de las islas de  $\text{NaCl}$  o de la reconstrucción de  $\text{Au}$  debajo de la primera capa de  $\text{NaCl}$ , variando el voltaje túnel usado para adquirir las imágenes. Por otro lado, Calleja *et al.* [7] a partir de estudiar el crecimiento de  $\text{CaF}_2$  sobre  $\text{Cu}(111)$  en función de la temperatura de deposición y el recubrimiento, reportaron el crecimiento epitaxial de islas de  $\text{CaF}_2(111)$  con dos orientaciones cristalográficas diferentes. Farías *et al.* [8], estudiando el crecimiento de  $\text{LiF}$  sobre  $\text{Ag}(111)$  a bajas temperaturas mostraron que tanto el lado de arriba como el de abajo de los escalones, actúan como centro de nucleación, sugiriendo que este mecanismo podría estar presente en el crecimiento de otros aisladores. Por su parte Fölsch y *et al.* [9], estudiando el crecimiento selectivo de  $\text{NaCl}$  sobre  $\text{Cu}(211)$ , mostraron líneas alternativas de  $\text{Cu}$  limpio y áreas cubiertas de  $\text{NaCl}$ . Finalmente Bertrams *et al.* [10], reportaron el crecimiento de capas de  $\text{NiO}(100)$  sobre  $\text{Ag}(100)$  como función del recubrimiento y la temperatura de recocido. Probablemente una de las aplicaciones más prometedoras de los fluoruros metálicos, es su uso como compuerta aislante en dispositivos MIS (Metal-Aislador-Semiconductor) [11,12], además de su posible uso en memorias magnéticas tipo M-RAM, inyectores de espín en materiales semiconductores y transistores de espín, entre otros [13]. En particular, el fluoruro de aluminio ( $\text{AlF}_3$ ) ha despertado un especial interés por sus potenciales aplicaciones como patrones en nano litografía de haces de electrones [14-19]. Esto se debe a que bajo irradiación electrónica, el  $\text{AlF}_3$  presenta radiólisis, es decir desorción de fluoruro con la consecuente formación de aluminio metálico [19-22]. Durante los últimos años diversos estudios de crecimiento de  $\text{AlF}_3$  han sido realizados usando diferentes técnicas de caracterización superficial. Entre ellos, Sánchez *et al.* [18], estudiaron el crecimiento capa a capa de películas delgadas de  $\text{AlF}_3$  sobre una superficie metálica de  $\text{Al}(111)$  mediante AES y EELS. Vergara *et al.* [19], caracterizaron el crecimiento de películas de  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{GaAs}(110)$ , desde recubrimientos por debajo de la monocapa hasta varias capas de recubrimiento, por medio de AES, perfiles en profundidad y espectroscopia de átomos dispersados (*direct recoiling spectroscopy*) por análisis de tiempo de vuelo (TOF-DRS). Recientemente, J.C. Moreno-López dentro de nuestro grupo [23], ha caracterizado el crecimiento de películas de  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(100)$  mediante STM, reportando que conforme

va aumentando la cantidad de material depositado los escalones de Cu van siendo decorados por islas de  $\text{AlF}_3$  hasta llegar a la saturación. Posteriormente, comienzan a formarse islas en las terrazas del Cu, las cuales van creciendo en tamaño, mostrando una transición en su forma, de compacta a fractal.

En este capítulo, se caracterizan las etapas iniciales de crecimiento de películas ultradelgadas de  $\text{AlF}_3$  en  $\text{Cu}(111)$  por medio de microscopía de efecto túnel (STM) a temperatura ambiente y Metrópolis Monte Carlo (MMC), con el propósito de comprender los rasgos característicos de crecimiento basado en la cinética y factores geométricos. Además, se comparan estos resultados con los obtenidos previamente en  $\text{Cu}(100)$ . Para ello, se muestran resultados experimentales con recubrimientos en el rango de 0.10 – 1.00 MC de espesor. A partir de los experimentos, se observa que existe una transición en la forma de las islas de compacta a fractal, similar a la observada por Müller *et al.* [24]. Usando simulaciones de Monte Carlo Cinético (KMC) se reproducen los resultados experimentales, considerando solamente efectos de sombra y una alta movilidad de las moléculas de  $\text{AlF}_3$ , sin considerar ningún tipo de esfuerzos existentes entre las islas y el sustrato, como proponían Müller *et al.* [24] para explicar la transición de forma observada en sus experimentos.

## 5.2. Conceptos básicos del crecimiento de películas delgadas

Todos los estudios de crecimiento de materiales suelen consistir en la deposición controlada de una cantidad determinada de átomos, o moléculas, sobre un sustrato cristalino bien caracterizado, generalmente un monocristal o una superficie altamente orientada. Realizando estudios a bajos recubrimientos y velocidades de deposición controladas, resulta posible descifrar a nivel atómico, las leyes que gobiernan la evolución del frente de crecimiento, y explorar así vías para manipular la morfología de las películas [1]. La descripción de los mecanismos de crecimiento a escala atómica han sido ampliamente basados en el modelo de terraza-escalón-esquina (TSK, del inglés *Terraces-Step-Kink*), ver Figura 5.1. En esta figura, se muestra un escalón (*step*) indicado con una línea roja, el cual separa las terrazas superior e inferior (*terraces*) de la imagen, y muestra un sitio esquina (*kink*) a mitad del mismo. Por otro lado, se observan varias entidades fundamentales del crecimiento de películas, tales como un átomo (ad-átomo) y un dímero (ad-dímero) adsorbidos sobre la superficie de la terraza superior e inferior, respectivamente. Además, se puede observar una vacancia y una isla o “*cluster*” de 4 átomos sobre dichas terrazas. La difusión de los ad-átomos sobre una superficie plana, o terraza, es el proceso cinético más importante en el crecimiento de películas [1], debido a que la movilidad de los mismos determinará la morfología de la película. No es posible obtener películas uniformes y planas si los átomos depositados no poseen suficiente movilidad superficial.



**Figura 5.1:** Representación esquemática del modelo TSK definida para un cristal cúbico simple. Los círculos blancos representan los átomos del sustrato, y los círculos oscuros son átomos adsorbidos en la superficie.

### 5.2.1. Formación de un núcleo estable

Cuando dos o más átomos se unen para formar una isla estable, la energía cohesiva entre los átomos actúa para proteger la disociación de la isla, haciendo que la energía libre total de la isla sea negativa. Los átomos ubicados en los bordes de las islas poseen un menor número de vecinos, debido a lo cual tienen una mayor cantidad de enlaces libres, que añaden una energía desestabilizante (positiva) a la isla, la denominada energía libre de frontera o *boundary free energy*. A medida que las islas disminuyen en tamaño aumenta la influencia de la energía libre de frontera, hasta que se llega a un tamaño a partir del cual la isla ya no resulta estable frente a la descomposición. Recíprocamente, para que resulte posible la nucleación de una nueva isla, deben unirse un número suficiente de átomos de manera tal que la energía libre total de la isla resulte negativa. En la teoría de nucleación, el tamaño de isla crítica “*i*” se define como el tamaño mínimo para el cual la isla se vuelve estable con la adición de solo un átomo. Vale la pena destacar que una isla estable no es necesariamente estacionaria, es estable porque ya no es posible su disociación, pero no es necesariamente estacionaria porque en algunos casos puede moverse sobre la superficie. Recientemente, varios estudios de crecimientos realizados sobre superficies metálicas [25] y semiconductoras [26] sugieren que a bajas temperaturas, el núcleo crítico puede ser un solo átomo aislado, y el núcleo estable un dímero. Un claro ejemplo de ello son los estudios de crecimiento de Si sobre una superficie de Si(100), los cuales muestran que el núcleo crítico puede pasar de un solo átomo [27] a más de mil átomos [28] al aumentar la temperatura del sustrato.

### 5.2.2. Difusión en los bordes de las islas y crecimiento ramificado

Una vez ocurrido el proceso de nucleación, las islas empiezan a crecer y desarrollan formas específicas, las cuales son determinadas en gran medida por la difusión que ocurre en el borde de las mismas. Estas formas suelen clasificarse en dos grandes grupos: compactas y ramificadas. Dentro de las compactas, que suelen ser las que se desarrollan más comúnmente, podemos incluir aquellas con formas

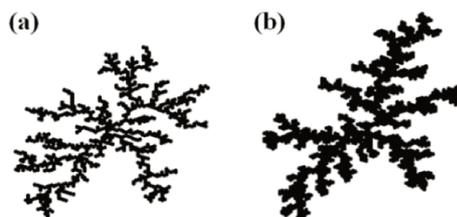
triangulares, cuadradas y hexagonales, entre otras. En cambio las islas con formas ramificadas suelen poseer bordes rugosos o formas altamente anisotrópicas. Dentro de las islas con forma ramificadas podríamos agrupar por un lado a las dendríticas, las cuales guardan cierta orientación con la red del sustrato, y las fractales, orientadas aleatoriamente sobre el sustrato. Las formas ramificadas suelen verse favorecidas cuando el crecimiento se realiza a bajas temperaturas, mientras que las formas compactas suelen desarrollarse para crecimientos a altas temperaturas. Esto se debe a que la “compactación” de una isla está altamente influenciada por la rapidez con que un ad-átomo difunde a lo largo de los bordes de una isla. Al bajar la temperatura esta movilidad se ve severamente disminuida, acortando el camino que los ad-átomos pueden moverse en busca de una posición energéticamente más favorable, generando así islas con formas más ramificadas. Estudios recientes [29-31] sobre la formación de islas 2D en el crecimiento epitaxial de metales sobre metales, han identificado varios aspectos importantes de la difusión de los átomos en los bordes de las islas que determinan la formación de islas con forma fractal. En estos estudios, se observó una dependencia del crecimiento fractal con la geometría del sustrato. En contraste, las islas de forma compacta han sido reportadas casi exclusivamente sobre superficies “fcc” (100), con geometría cuadrada [1]. Observación que está en clara discordancia con las predicciones del modelo clásico de agregación limitada por difusión *DLA* [32], también denominado por algunos autores *hit-and-stick DLA*, el cual sostiene que si un ad-átomo se adhiere y queda inmóvil en el lugar donde primero toca, se formarán islas con formas fractales independientemente de la geometría de la red del sustrato. Uno de los pocos casos donde se ha reportado un crecimiento de islas de forma fractal sobre una superficie con simetría cuadrada, es el trabajo publicado por Müller *et al.* [24]. En su trabajo estudiaron el crecimiento de islas de Cu sobre Ni(100), mostrando que las mismas empiezan creciendo con forma compacta, pero a medida que van aumentando su tamaño su forma se vuelve cada vez más irregular. Debido a ello han sugerido que la forma de sus islas no es de origen cinético, como predice el modelo *DLA*, sino a esfuerzos originados por el *mis-match* entre las redes del Ni (sustrato) y el Cu (islas). Por otro lado Zhang y Lagally [1], tratando de aclarar varios de los aspectos que el modelo *DLA* no explicaba satisfactoriamente, definieron dos regímenes de crecimiento fractal en términos del grado de relajación local. Para ello, consideraron un primer régimen en el cual el átomo queda “congelado” en el lugar que se une a una isla, tal cual el clásico *DLA*, y un segundo régimen en el cual un ad-átomo puede relajarse localmente de forma de poder alcanzar una configuración energética más favorable luego de haberse unido a una isla. Ambos regímenes son explicados más detalladamente a continuación:

- ***Hit-and-stick DLA (I)*** [29,32]: En este régimen no hay ninguna posibilidad de relajación local una vez que el ad-átomo ha alcanzado el borde de una isla, y se caracteriza por presentar  $b \approx 1$ . Para que este régimen ocurra es necesario que cuando un ad-átomo llegue al borde de una isla no tenga tiempo de relajarse a un sitio más favorable antes de quedar atrapado en dicha posición. La formación de islas en forma fractal en este tipo de régimen, nunca ha sido reportada para estudios de crecimiento de películas

delgadas en fase vapor [1]. Esto se debe a que en las condiciones normales de crecimiento reportadas en los experimentos, la relajación a un sitio más favorable es siempre más rápida que el arribo de otro átomo a ese sitio [26].

- **Crecimiento fractal extendido (II)** [26]: En este régimen cada ad-átomo que alcanza el borde de una isla puede relajarse a lo largo del borde de la misma hasta encontrar al menos dos primeros vecinos entre los átomos pertenecientes a la isla. Las islas de forma fractal que se generan con este régimen están caracterizadas por ramificaciones cuyos brazos son de mayor espesor ( $b \approx 4$ ) que los del régimen I. Por razones geométricas este régimen puede ocurrir en una red triangular pero no en una red cuadrada, debido a que los ad-átomos sí pueden relajarse en el borde de una isla hasta encontrar dos primeros vecinos, esta condición implicaría siempre la formación de islas compactas [1].

En la Figura 5.2, se muestra la morfología de dos islas con forma fractal simuladas teóricamente según las condiciones de los regímenes I y II. Se observa como el espesor de los brazos aumenta considerablemente al pasar de régimen I al II.



**Figura: 5.2** Crecimiento de islas de forma fractal en un régimen I (a) y II (b). El espesor de los brazos de las ramificaciones es de 1 y 4 átomos, respectivamente.

### 5.3. Simulaciones y condiciones experimentales

#### 5.3.1. Métodos de simulación

A lo largo de este trabajo se utilizaron dos métodos diferentes de Simulaciones Monte Carlo (MC). Uno de ellos se basa en potenciales realistas, y se hizo con el objetivo de identificar los diferentes mecanismos implicados en la difusión superficial. El otro se basa en el método de agregación de difusión limitada (LDA), y se utilizó para investigar los posibles efectos geométricos o de sombra, sin la necesidad de implicar ningún parámetro físico.

En el primer caso se utilizó el método estándar **Metrópolis Monte Carlo (MMC)** con condiciones de borde periódicas. La simulación se realizó usando 9 capas de 110 átomos de Cu, manteniendo las 2 últimas capas fijas para simular el *bulk*, y permitiendo que el resto de los átomos de la muestra se mueva libremente en un espacio continuo. A lo largo de la simulación, en cada paso MC todos los átomos móviles

son desplazados al azar una fracción de la constante de red, a partir del cual se calcula la energía de la configuración resultante. Esta configuración se acepta o se rechaza siguiendo el criterio Metrópolis, es decir, si la energía decrece la nueva configuración se acepta automáticamente, de lo contrario, la decisión depende de la comparación del factor de Boltzmann  $P_i = \exp(\Delta E/kT)$ , donde  $\Delta E$  es el incremento en la energía. En el pasado, este tipo de simulaciones MC nos permitió entender el efecto de películas surfactantes sobre superficies de  $\text{Cu}(111)$  [33] y el crecimiento del Co en  $\text{Cu}(111)$  [34]. En este método se utilizó potenciales fenomenológicos que incluyen interacciones de largo alcance *many-body* para las interacciones Al-Al, Cu-Cu y Al-Cu, derivadas de una descripción *tight-binding* de la estructura electrónica [34,35], potenciales del tipo Born-Mayer y 6-12 Lennard-Jones para las interacciones F-F, Cu-F y Al-F, y la correspondiente interacción coulombiana en los pares iónicos [36-39].

En el segundo caso, el método MC se basa en el modelo LDA de **Monte Carlo Cinético** (KMC) [32,40]. Se “siembra” un átomo aislado en una red 2D de simetría cuadrada, pudiendo moverse sobre ella sin limitaciones, es decir, la trayectoria de difusión es infinito y el átomo sembrado se mueve hasta que llega a un centro de nucleación, obteniéndose de ese modo islas semillas como punto de partida de las simulaciones. Una vez definidos todos los centros semillas, la simulación comienza agregando un ad-átomo en un lugar aleatorio de la superficie, el cual empieza a moverse en una trayectoria aleatoria, hasta llegar a las adyacencias de una isla semilla. Una vez allí, dependiendo del número de vecinos, este átomo se incorporará a la isla ó continuará su trayectoria hasta incorporarse a otra isla. Finalizado este proceso, se agrega otro ad-átomo y se repite hasta que finalice la simulación, es decir, sólo un átomo se mueve a la vez. A partir de este punto, se pueden modificar varias condiciones, por ejemplo, imponer el requisito de uno, dos o tres vecinos, entorno de nucleación, es decir el número máximo en una red cuadrada. Aunque se trata de un modelo muy simple, lo hemos aplicado con éxito para observar el modo de crecimiento fractal, incluidos los cambios en el perímetro vs la evolución del tamaño de las islas y los efectos de sombra en  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(100)$  [23,41]. En este trabajo, se utiliza este enfoque para estudiar el efecto de diferentes propiedades de borde de escalón, es decir, escalones inertes, nucleantes y repulsivos.

En nuestro modelo consideramos vecinos a los primeros y segundos átomos más cercanos. La energía de ligadura entre una molécula y una isla, es proporcional al número de vecinos que comparte dicha molécula con la isla. En las simulaciones que se presentan en este capítulo, esto se modela de una manera simple: si la molécula posee menos vecinos que el núcleo crítico, la molécula es libre de continuar su movimiento ( $E_b=0$ ); en cambio, si la molécula posee un número igual o mayor de vecinos que el núcleo crítico queda congelada en el sitio donde se encuentra ( $E_b=\infty$ ). En las simulaciones se asumió una longitud de difusión infinita, es decir, una ad-molécula es libre de moverse a cualquier lugar hasta que se incorpore a una isla o escalón (cuando corresponda), y solamente después que esto ha ocurrido, se deposita otra molécula sobre la superficie. Como se observa en los resultados experimentales de crecimiento de  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(111)$  a temperatura ambiente, la rápida decoración de los escalones es un indicativo de que la

situación real no está muy alejada de las simulaciones [42]. Vale la pena destacar que nuestra intención con las simulaciones Monte Carlo no es simular el crecimiento, sino verificar ideas básicas sobre el mismo.

Realizamos dos simulaciones a partir de imágenes adquiridas, para comprobar si las mediciones experimentales pueden reproducirse a partir de las simulaciones. En el primer caso, definimos moléculas como centros de nucleación coincidente al centro de las islas de  $\text{AlF}_3$ , depositamos igual dosis experimental de moléculas para observar el orden de éstas alrededor de los centros nucleantes, que pueden también representar defectos del sustrato. La otra, debido a que la simulación a priori no predice defectos, bordes de escalones y/o centros de nucleación y, para comprobar bordes nucleantes o reflectantes/no nucleantes, definimos islas semillas coincidentes con los centros de las islas y además, un borde de escalón. Ambas simulaciones se mostrarán y explicarán más adelante.

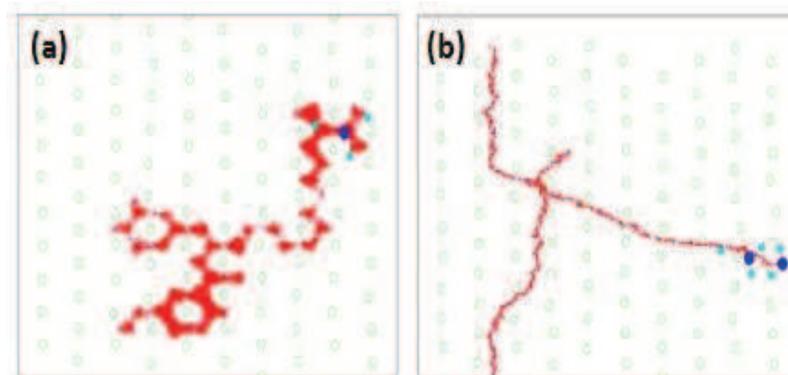
### 5.3.2. Procedimiento experimental

Las imágenes STM que se muestran en este capítulo fueron adquiridas a temperatura ambiente (300 K) con un STM montado en una cámara de UHV cuya presión base se encuentra en el rango de  $10^{-10}$  mbar. El sustrato de  $\text{Cu}(111)$  se limpió mediante ciclos de bombardeo iónico con  $\text{Ar}^+$  seguido de recocidos a 900 K. El sistema de calentamiento cuenta con dos termocuplas de Chromel-Alumel, en contacto directo con la parte trasera del portamuestra que permiten medir con precisión la temperatura de la muestra. Las películas de  $\text{AlF}_3$  fueron depositadas *in situ*, sobre la superficie de  $\text{Cu}(111)$  a temperatura ambiente, a partir de una celda Knudsen cargada con  $\text{AlF}_3$  (CERAC INC., Milwaukee, Wisconsin, USA, 99,5 %) montada en la pre-cámara de preparación de muestras, la cual se calienta a unos 820 K para la sublimación del material. Esta celda fue cuidadosamente degasificada para evitar posibles deposiciones no deseadas o contaminadas. Durante las evaporaciones, se mantuvo la presión de la pre-cámara de preparación en el rango de  $10^{-9}$  mbar. A estas presiones, las imágenes STM de las superficies de  $\text{Cu}(111)$  y  $\text{AlF}_3/\text{Cu}(111)$  no muestran signos de contaminación, aún transcurrido un período de tiempo similar al que dura un experimento, de 2 a 10 horas. Sin embargo, las muestras fueron introducidas a la cámara principal inmediatamente después de la preparación. La velocidad de deposición se mantuvo en el rango de  $6 \times 10^{-3}$  -  $2 \times 10^{-2}$  MC/s. Los recubrimientos reportados en esta tesis fueron determinados a partir del análisis directo de las imágenes STM. Para estas experiencias se usaron puntas de tungsteno policristalino, las cuales fueron preparadas electroquímicamente. Todas las imágenes STM presentadas fueron adquiridas en el modo de corriente constante, usando, para superficies limpias de Cu, valores relativamente bajos de voltaje túnel,  $V_{\text{Bias}}/V_{\text{T}}$ . Las islas de  $\text{AlF}_3$  depositadas sobre la superficie de  $\text{Cu}(111)$  se pudieron adquirir solamente usando voltajes positivos relativamente altos ( $\geq +2.50$  V) es decir, inyectando electrones en la banda de conducción del  $\text{AlF}_3$ , indicando el carácter aislante.

## 5.4. Crecimiento de $\text{AlF}_3$ sobre $\text{Cu}(111)$

### 5.4.1. Simulación Metropolis de Monte Carlo (MMC)

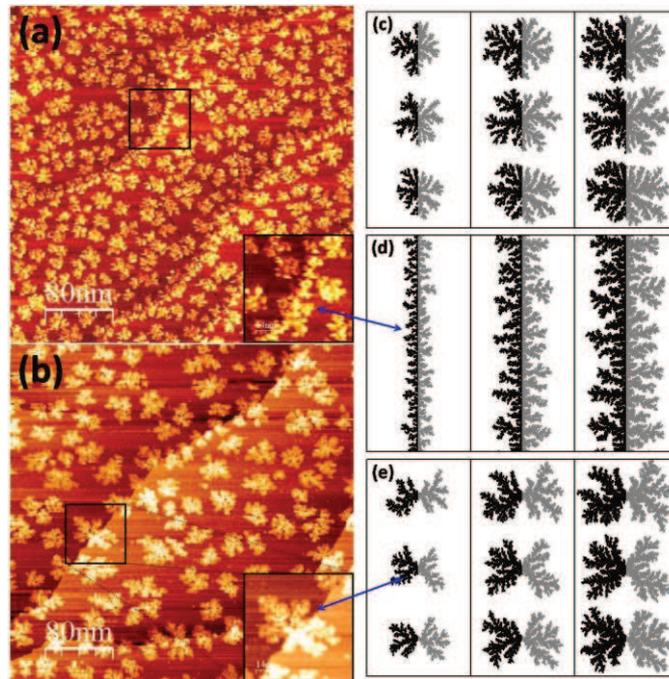
Los resultados del cálculo MMC para  $\text{Cu}(111)$  muestran similitudes con los realizados sobre  $\text{Cu}(100)$  en cuanto a lo concerniente a la difusión de moléculas aisladas y bi-moléculas reconstruidas sobre la superficie [43]. En la Figura 5.3, se muestran las trayectorias y los sitios visitados (pasos) de una molécula aislada y una molécula bi-reconstruida sobre una superficie de  $\text{Cu}(111)$  a temperatura ambiente. Muestran una difusión anisotrópica por salto (Figura 5.3 (a)), las bi-moléculas reconstruidas no lo hacen, difunden sobre la superficie a lo largo de direcciones favorecidas (Figura 5.2 (b)) mostrando a su vez un cambio importante en la longitud de difusión (casi dos órdenes de magnitud en el número de pasos MMC) respecto al correspondiente a las moléculas aisladas, de manera similar a  $\text{Cu}(100)$  [42]. Este movimiento a lo largo de los canales de la superficie, con un cambio significativo en la longitud de difusión, produce una diferencia importante entre el modo de crecimiento en ambas superficies, debido a que las direcciones privilegiadas son tres para  $\text{Cu}(111)$ , contra dos para  $\text{Cu}(100)$ .



**Figura 5.3:** Simulaciones de las trayectorias y números de pasos de MC para una (a) molécula aislada y (b) una bi-molécula ( $5 \times 10^4$  pasos MC) sobre  $\text{Cu}(111)$ . Círculos azules representan átomos de Al, los círculos celestes a átomos de F y los verdes al Cu, las líneas rojas representan las trayectorias o posiciones obtenidas a lo largo de la simulación.

Cuando las moléculas de  $\text{AlF}_3$  llegan a la superficie del  $\text{Cu}(111)$  difunden isotrópicamente sobre ella, en cambio las bi-moléculas llegan o se forman en la superficie, y se mueven a lo largo de las tres direcciones principales de simetría de la red hexagonal del cristal. Para  $\text{Cu}(100)$  se han observado resultados similares, pero en ese caso el movimiento es a lo largo de las dos direcciones principales de simetría de la red cuadrada del cristal [43]. Por lo tanto, dado que para el  $\text{Cu}(111)$  las direcciones favorecidas son tres, exhibiendo la bi-molécula reconstruida una movilidad muy alta a lo largo de las mismas, y para el  $\text{Cu}(100)$  sólo dos; una vez que se forman los núcleos críticos, la probabilidad de recibir nuevas contribuciones es

un 50% mayor, lo que justifica el mayor tamaño y menor densidad de islas en la superficie observado durante los experimentos.

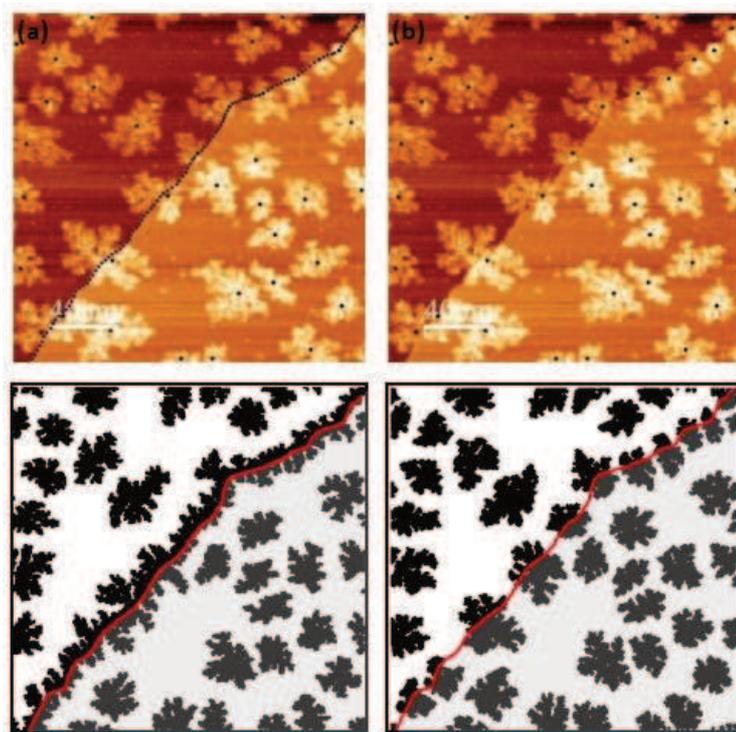


**Figura 5.4:** Izquierda. Imágenes STM de topografía ( $400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$ ) de, (a) 0.5 MC de  $\text{AlF}_3/\text{Cu}(100)$  y (b) 0.4 MC de  $\text{AlF}_3/\text{Cu}(111)$ . Derecha. Simulaciones de KMC. Adquiridas a  $I_T = 0.12 - 0.15 \text{ nA}$  y  $V_T = 2.5 \text{ V}$

#### 5.4.2. Simulación LDA Monte Carlo (LDA-MC)

En la Figura 5.4, se comparan las imágenes STM tomadas después de la deposición de 0.5 y 0.4 MC de  $\text{AlF}_3$  en  $\text{Cu}(100)$  y  $\text{Cu}(111)$ , respectivamente, con simulaciones instantáneas de LDA-MC que pueden ayudar a entender la diferente morfología de crecimiento en los escalones. De las Figuras 5.4 (a) y (b), se observa que mientras para el  $\text{Cu}(100)$  las islas  $\text{AlF}_3$  decoran completamente los bordes de los escalones, para  $\text{Cu}(111)$  los mismos se encuentran parcialmente decorados por islas. Para ambas superficies, la nucleación de islas de  $\text{AlF}_3$  en los escalones ocurre de manera simétrica, es decir, la probabilidad de nucleación es casi la misma para las moléculas que se acercan a un escalón por la terraza superior o inferior, sin embargo, la forma de las islas se ven muy diferente. Aún cuando, en ambas superficies se observan islas fractales, para  $\text{Cu}(111)$  las islas tienen un aspecto de "mariposa" que no se observa en la superficie de  $\text{Cu}(100)$  (Figura 5.4 (d) y (e)). Todos estos hechos experimentales pueden entenderse sobre la base de diferentes propiedades peculiares de ambas clases de bordes de escalón, que pueden ser simulados dentro del marco simple dado por el modelo LDA-MC.

Los resultados de la columna derecha de la Figura 5.4 muestran las simulaciones del crecimiento de las islas de  $\text{AlF}_3$  que se inician a partir de tres puntos de nucleación situados a lo largo de una línea vertical imaginaria. En la Figura 5.4 (c), esta línea no tiene un significado particular, y la simulación sólo se asemeja al crecimiento de islas en una terraza. Por otra parte, las Figuras 5.4 (d) y (e) simulan el borde de escalón vertical con características particulares que atribuimos a una superficie de  $\text{Cu}(100)$  o  $\text{Cu}(111)$ , respectivamente. Las simulaciones instantáneas (3 para cada caso, la terraza, y los escalones) de  $\text{Cu}(100)$  y  $\text{Cu}(111)$  corresponden a diferentes coberturas crecientes de izquierda a derecha, tomando valores de 0.1, 0.2 y 0.3 MC. Mientras que para  $\text{Cu}(100)$  se asume que el borde del escalón es nucleante (Figura 5.4(d)), es decir, cada molécula que llega al borde queda atrapada, para  $\text{Cu}(111)$  se lo considera no nucleante/repulsiva (Figura 5.4 (c)/(e)), esto es una molécula llega al escalón y se refleja. Las similitudes entre las morfologías de crecimiento medidas experimentalmente y las simulaciones LDA-MC para cada caso en particular son notables.



**Figura 5.5:** Arriba: imágenes STM de topografía (200 nm x 200 nm) de 0.40 MC de  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(111)$  con centros de nucleación marcados con puntos negros (a) en la parte superior de las islas y escalón y (b) sólo en la parte superior de las islas. Inferior: simulación LDA-MC, utilizando como centros de nucleación iniciales los puntos marcados en (a) y (b). Como guía para el ojo, en ambas simulaciones LDA-MC hemos añadido una línea roja que representa el escalón que separa la terraza inferior (izquierda) y de la superior (derecha). Adquirida a  $V_T=2.50$  V y  $I_T=0.12$  nA.

En la Figura 5.5, mostramos una nueva simulación LDA-MC en donde tratamos de describir una situación más cercana al escenario experimental en el cual coexisten islas en las terrazas y en el borde del escalón, creciendo simultáneamente y compitiendo para capturar moléculas adsorbidas. Dentro de las condiciones periódicas consideradas, las moléculas que salen del marco a través del lado superior o

derecha retornan nuevamente al escenario por el lado inferior o izquierda, respectivamente. Por lo tanto, cuando una isla nuclea cerca de una frontera, las moléculas de esta isla se ven desde ambos lados, generando una sensación de simetría que no es real. Este problema aparece debido al hecho de tener que trabajar con muestras finitas. La aproximación es mejor cuanto mayor sea el tamaño de las terrazas simuladas. Nuestra simulación LDA-MC necesita una distribución inicial de centros de nucleación para comenzar [23], y estos sitios iniciales se definieron a partir de los puntos negros sobre las islas observadas en las imágenes experimentales STM, Figura 5.5 (a). El acuerdo entre la imagen STM experimental y la simulación LDA-MC es significativo. La simulación reproduce en su totalidad las principales características experimentales de la película de  $\text{AlF}_3$ , enfatizando incluso la naturaleza reflectante de los bordes de los escalones de la superficie de  $\text{Cu}(111)$ . Por otra parte, en el panel inferior izquierdo, se muestra la simulación LDA-MC con una línea casi continua de centros de nucleación situados en el borde del escalón, ver Figura 5.5 (a), en esta situación se muestra la distribución usual de islas pequeñas en el borde del escalón, característico del crecimiento sobre el  $\text{Cu}(100)$  como se observó en la Figuras 5.4 (a), distintivo de la naturaleza nucleante de los escalones.

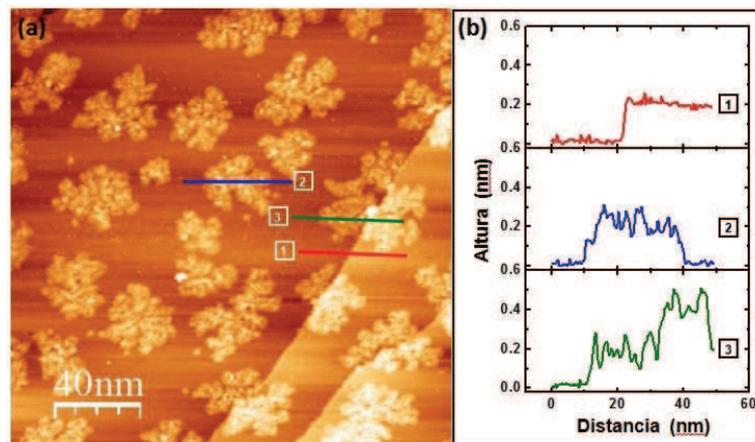
Las simulaciones Monte Carlo fueron realizadas con diferentes condiciones de núcleo crítico, como es de esperar, los brazos que caracterizan el crecimiento ramificado de las diferentes simulaciones, son más gruesos a medida que aumenta el número crítico. Vale la pena destacar que la simulación que mejor se ajusta a nuestros resultados experimentales es la realizada con núcleo crítico 3 y un tamaño máximo de islas con forma compacta de 200 moléculas, tamaño a partir del cual ocurre un cambio en la forma de la isla. Con el fin de simular una situación más parecida a nuestros resultados experimentales, se realizaron simulaciones en las que se permitió que varias islas coexistieran en una terraza y compitieran con las islas de los escalones por las nuevas ad-moléculas que van depositándose durante el crecimiento. Para ello, resultó necesario “sembrar” islas antes de comenzar la simulación, ya que en nuestro modelo no es posible la nucleación de nuevas islas. Las simulaciones muestran que el crecimiento de las islas en los escalones es prácticamente similar, en tamaño y forma, a las islas que se forman en las terrazas, caso que no ocurre en la superficie del  $\text{Cu}(100)$ . El efecto “sombra” de tener varias islas creciendo de forma simultánea, observado en la cara (100) no es tan notorio en esta superficie, ya que las islas mantienen una cierta simetría, característica que se pierde cuando existe el efecto sombra. Nuestras simulaciones Monte Carlo muestran que la mayoría de las características del crecimiento de  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(111)$ , pueden ser entendidas en base a la alta movilidad de las ad-moléculas en las terrazas y la posibilidad de moverse por los bordes para encontrar un sitio energéticamente más favorable.

### 5.4.3. Resultados STM

Las imágenes STM de las islas de  $\text{AlF}_3$  depositadas sobre  $\text{Cu}(111)$  fueron adquiridas usando voltajes positivos relativamente altos, es decir, inyectando electrones en la banda de conducción del  $\text{AlF}_3$ . Durante

este estudio no se pudieron adquirir imágenes a voltajes negativos. Cuando se aplicaban voltajes menores a +2.50 V la punta del STM chocaba frecuentemente con la superficie durante el escaneo, “barriendo las islas” de su lugar inicial. Las imágenes adquiridas luego de haber “barrido” las islas de  $\text{AlF}_3$  (no mostradas aquí), muestran una superficie típica de  $\text{Cu}(111)$  “limpio” en el lugar que ocupaban las islas, lo cual sugiere que no existe una reacción química entre las moléculas y los átomos superficiales de  $\text{Cu}$ , sino que las mismas se encuentran adsorbidas sobre la superficie del sustrato.

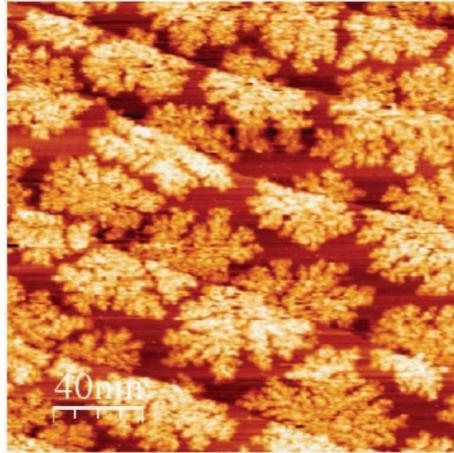
Para estudiar las etapas iniciales de crecimiento, se realizaron experimentos STM en función de dos recubrimientos diferentes: medio y saturación. En la Figura 5.6 (a), se muestra una imagen STM de la superficie del  $\text{Cu}(111)$  después de la deposición de 0.40 MC de  $\text{AlF}_3$ . A este cubrimiento se observa el crecimiento de islas fractales similar al caso de  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(100)$ . Las islas no decoran los escalones del sustrato, observándose una distribución homogénea en toda la superficie, habiendo nucleado tanto en los escalones como en las terrazas, lo que presumiblemente nos está indicando un coeficiente de difusión superficial del orden de la distancia media entre islas [42].



**Figura 5.6:** (a) Imagen STM de topografía (200 nm  $\times$  200 nm) de 0.40 MC de  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(111)$ , (b) perfiles de alturas obtenidos a lo largo de las líneas de la imagen. Adquirida a  $V_T=2.50$  V y  $I_T=0.15$  nA.

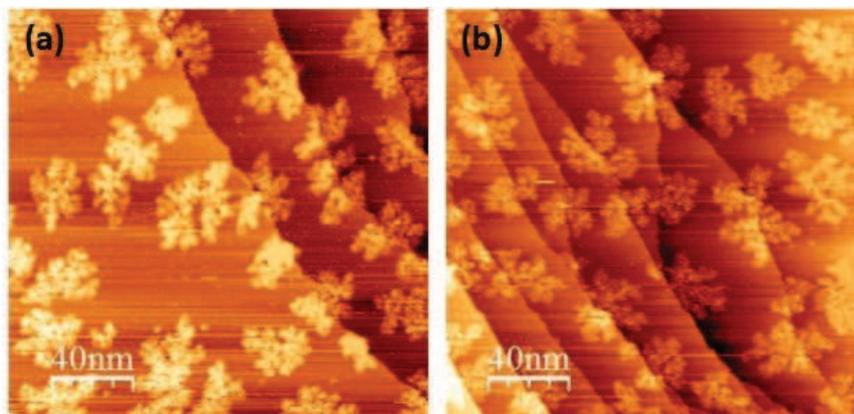
La densidad de islas en las terrazas es de aproximadamente  $1 \times 10^{11}$  islas/ $\text{cm}^2$ , la distancia media entre primeros vecinos es de 25 nm, sus alturas están en el rango de 0.25 y 0.30 nm, es decir, una monocapa (MC) de altura (Figura 5.6 (b)). Observando el lado derecho de la imagen, puede notarse que para terrazas estrechas, de hasta 30-40 nm, la probabilidad de nucleación de islas es prácticamente cero, observándose un régimen de crecimiento tipo *step-flow*, como ocurre en regiones conocidas como *bunches* de escalones, con terrazas de menos de 40 nm de ancho, situación que se observa en la terraza central de la imagen STM de la Figura 5.6 y también en una superficie de mayor densidad de islas, con una cobertura de  $\text{AlF}_3$  casi llegando a la saturación (0.70 MC), Figura 5.7. En ambas, las imágenes STM exhiben

un importante número de escalones parcialmente decorados, sin la formación de islas en el medio de las terrazas, sugiriendo una longitud de difusión igual o mayor a la distancia media entre islas.



**Figure 5.7:** Imagen STM de topografía (200 nm × 200 nm) luego de la deposición de 0.70 MC de  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(111)$ . Adquirida a  $V_T=2.70$  V y  $I_T=0.10$  nA.

El número de islas aumenta con el recubrimiento y como consecuencia de ello, la distancia entre ellas disminuye y aumenta la probabilidad de que una ad-molécula se una a una isla existente en lugar de nuclear formando una nueva isla. Por ello, en las terrazas angostas, de ancho menor que la longitud de difusión, en nuestro experimento 25 a 30 nm, la probabilidad de nucleación es prácticamente cero, originando un crecimiento tipo *step-flow* (a partir de los escalones, sin islas en las terrazas), Figura 5.8.



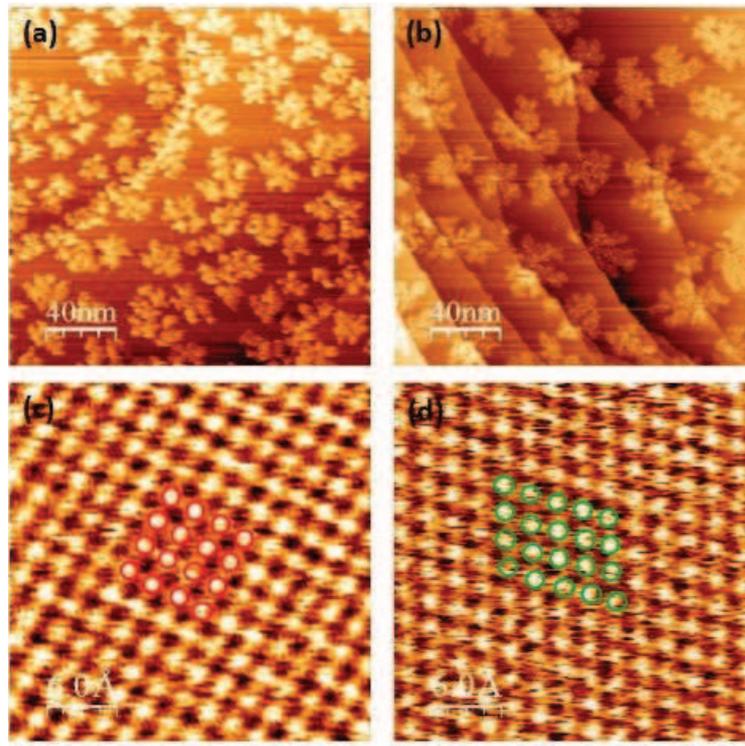
**Figure 5.8:** Imágenes STM de topografía (200 nm × 200 nm) luego de la deposición de 0.30 MC de  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(111)$ . En (a) se observan terrazas sin islas nucleadas en la parte superior derecha y en (b) en terrazas de la zona inferior izquierda. Adquirida a  $V_T=2.50$  V y  $I_T=0.15$  nA.

Es notable que, incluso con longitudes de difusión superiores al tamaño de las terrazas, los bordes no estén completamente decorados con moléculas de  $\text{AlF}_3$ . Además, el comportamiento de la nucleación en ambos lados de los escalones es muy diferente al caso conocido de crecimiento de un metal sobre

metal, en el cual los sitios de nucleación están restringidos a escalones ascendentes, debido simplemente al aumento del número de vecinos que aumenta la energía de enlace [31]. O incluso en algunos sistemas de crecimiento de un material aislante sobre metal, como los reportados por Farías *et al.* [8] sobre el crecimiento de  $\text{LiF}$  en  $\text{Ag}(111)$  a bajas temperaturas (77 K) o Moreno-López *et al* [23] estudiando el crecimiento de  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(100)$  a temperatura ambiente, donde ambos lados de los escalones actúan como centros de nucleación. La ausencia de decoración en los bordes del escalón está asociada a que la longitud de difusión es menor que el tamaño de la terraza lo que conduce a la nucleación de la isla. Como hemos mostrado anteriormente para terrazas estrechas, este no es el caso actual, es decir, tenemos un resultado aparentemente contradictorio: por un lado no tenemos una nucleación de isla sobre estas terrazas y al mismo tiempo los bordes de escalón no están decorados. Este efecto nos lleva a pensar que una propiedad del borde del escalón está gobernando el proceso de crecimiento [42]. A partir de los resultados representados en las Figuras 5.6 (a) y 5.7, concluimos que no sólo las moléculas de  $\text{AlF}_3$  no decoran los bordes de los escalones, incluso cuando tienen caminos de difusión grandes para hacerlo, sino que también la nucleación de islas  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(111)$  procede de manera simétrica en los bordes, es decir, la probabilidad de nucleación es casi la misma para las moléculas que se aproximan a un escalón desde las terrazas superiores o inferiores. Aunque, la nucleación en el borde del escalón por la parte superior de la terraza se ha observado experimentalmente [8,23,44] son casos excepcionales, siempre fundados en mecanismos particulares.

En el caso del  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(111)$ , tenemos las cuatro situaciones posibles: (i) la nucleación preferencial del lado inferior del escalón (como en el crecimiento de metal sobre el metal) [33,45,46], (ii) nucleación preferencial situada del lado superior del borde del escalón, (iii) nucleación en ambos lados de los escalones y (iv) zonas libres de moléculas en ellos. En la Figura 5.6 (a), se observa que el tamaño de las islas y su densidad es la misma, independientemente si su ubicación está en los bordes del escalón o en el centro de una terraza. Este hecho señala que las islas no sólo crecen a tasas similares, sino que también con el mismo origen de nucleación, es decir, no se pueden detectar diferencias de ni un núcleo crítico en terrazas o bordes de escalón. Por lo tanto, como una conclusión podemos afirmar que los bordes de los escalones no están actuando como fuentes de nucleación en su conjunto.

Si comparamos los presentes resultados experimentales de  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(111)$  con aquellos obtenidos en  $\text{Cu}(100)$ , llegamos a la conclusión de que el crecimiento de sub-monocapas de  $\text{AlF}_3$  en ambas caras muestran más diferencias que similitudes. Aunque, para ambos casos se observa la formación de islas fractales de la misma altura y superficies muy corrugadas. Como el  $\text{Cu}(111)$  es una superficie más compacta, esperamos una barrera de difusión más pequeña, con un recorrido de difusión más amplio sobre esta superficie, tal como ocurre, es decir, las islas son notablemente más grandes en esta cara que para el  $\text{Cu}(100)$  (Figura 5.9).

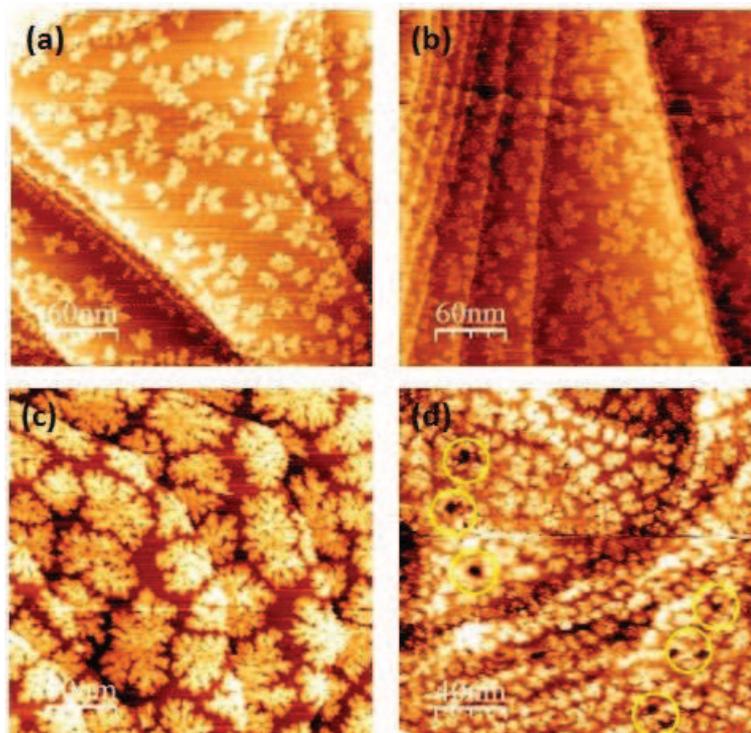


**Figure 5.9:** Imágenes STM de topografía ( $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ ) de  $0.40 \text{ MC}$  de  $\text{AlF}_3$  sobre (a)  $\text{Cu}(100)$  y (b)  $\text{Cu}(111)$ , respectivamente. (c) y (d) imágenes STM con resolución atómica ( $3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$ ) de las estructuras cuadrada y hexagonal de  $\text{Cu}(100)$  y  $\text{Cu}(111)$ , respectivamente, como guía visual en ambas imágenes se superponen círculos siguiendo el patrón de red de las superficies. Adquiridas a  $V_T=3.1 \text{ V}$  y  $I_T=0.10 \text{ nA}$  y  $V_T=2.50 \text{ V}$  y  $I_T=0.15 \text{ nA}$ , respectivamente.

En la Figura 5.9, se muestran dos imágenes de STM registrados después de la deposición de  $0.40 \text{ MC}$  de  $\text{AlF}_3$  en  $\text{Cu}(100)$  y  $\text{Cu}(111)$ , respectivamente. Para una cobertura de  $0.40 \text{ MC}$   $\text{AlF}_3$  en  $\text{Cu}(111)$  (Figura 5.9 (b)), la distancia media entre las islas es de  $25 \text{ nm}$  y la densidad superficial de isla es de  $1.0 \times 10^{11} \text{ islas/cm}^2$ , mientras que para  $0.4 \text{ MC}$  de  $\text{AlF}_3$  en  $\text{Cu}(100)$  (Figura 5.9 (a)), la distancia media entre las islas y densidad de islas en la superficie tienen valores constantes de  $17 \text{ nm}$  y  $1.5 \times 10^{11} \text{ islas/cm}^2$ , respectivamente. Claramente, estos resultados muestran que la longitud de difusión superficial de  $\text{AlF}_3$  en  $\text{Cu}(111)$  es mayor que en la otra cara. Sin embargo, aparecen diferencias críticas inesperadas ni bien observamos el comportamiento en torno al borde de los escalones. Mientras que en  $\text{Cu}(100)$  están completamente decoradas, en  $\text{Cu}(111)$  los bordes de los escalones muestran zonas largas no cubiertos, incluso para cubrimientos de hasta  $0.70 \text{ MC}$  (Figura 5.7), y con una longitud de difusión sustancialmente mayor como ya fue señalado en el párrafo anterior. Dado que un camino de difusión mayor implica una forma más fácil de llegar a los bordes de los escalones, la explicación acerca de escalones en  $\text{Cu}(111)$  no decorados requiere de un razonamiento diferente.

En la Figura 5.10, se muestra una serie de imágenes STM con la evolución de las islas en función del recubrimiento, en la 5.10 (a) y (b) se presentan imágenes de STM de la superficie luego de depositar  $0.3 \text{ MC}$  y  $0.50 \text{ MC}$  de  $\text{AlF}_3$ , respectivamente. Del mismo, se deduce que la superficie superior de las islas de

$\text{AlF}_3$  es rugosa, como ha sido reportado para otros fluoruros [7]. La densidad de islas constantes con el aumento del recubrimiento es indicativo de que la densidad crítica de nucleación ya había sido alcanzada a 0.3 MC. En la Figura 5.10 (c) se observa una imagen luego de la deposición de 0.7 MC de  $\text{AlF}_3$ , en esta etapa del crecimiento, el área cubierta es de un 70 a 80 %, observándose la formación de una película 2D de  $\text{AlF}_3$  que no llega a coalescer, posiblemente por efectos de sombras entre islas o incluso por cierta repulsión que pueda originarse entre ellas. A partir de analizar las Figuras 5.10 (b) y (c), se observa que las islas crecen a ambos lados de los escalones, así como también un crecimiento proporcional en tamaño de las islas en los escalones y en las terrazas. Para entender esto, vale la pena recordar que una vez que la densidad de islas en las terrazas ha alcanzado su valor estacionario, es decir una vez que la distancia de separación entre las islas es menor a la longitud de difusión de las moléculas, el aumento de tamaño de las islas dependerá solo de la densidad local en una dada zona. Por ello, es de esperar que las islas de los escalones crezcan más lentamente. Cuando una molécula arriba a una superficie empieza a difundir siguiendo un camino aleatorio, si no se desorbe, existen dos posibilidades que pueden determinar su destino: (i) la ad-molécula puede unirse a una isla existente, aumentando el tamaño de la misma, o (ii) puede encontrarse con una o más ad-moléculas y nuclear formando una nueva isla estable.



**Figura 5.10:** Imágenes STM de topografía ( $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ ) adquirida luego de la deposición de (a) 0.30, (b) 0.50, (c) 0.70 MC y (d) ( $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ ) de 0.95 MC de  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(111)$ , en ésta última se han marcado algunas de las zonas oscuras con círculos. Adquiridas a  $V_T = +2.50, 2.50, 3.10, 8.50 \text{ V}$  y,  $I_T = 0.10, 0.15, 0.09, 0.08 \text{ nA}$ , respectivamente.

Finalmente, el origen de las zonas oscuras observadas en algunas imágenes STM (Figura 5.9 (c)) puede interpretarse como islas de  $\text{AlF}_3$  de dos o más alturas atómicas. Esta interpretación es soportada al observar que conforme aumenta la cantidad de  $\text{AlF}_3$  depositado se incrementa el número de zonas

oscuras. Por lo tanto, para recubrimientos mayores a 0.75 MC se presenta un régimen de crecimiento tipo 3D. Estas zonas se siguen observando oscuras incluso a voltajes tan altos como +10.0 V. Teniendo en cuenta que las imágenes STM contienen tanto información geométrica como electrónica y además el carácter aislador del  $\text{AlF}_3$ , resulta lógico interpretar esas zonas oscuras como islas de  $\text{AlF}_3$  de dos o más alturas atómicas.

Como se mencionó en el apartado anterior, cuando se adquiere una imagen STM en el modo de corriente constante, durante el barrido lateral la punta se aproxima o aleja de la muestra para mantener el valor de corriente prefijado. En las zonas oscuras debido al carácter aislador de la película de  $\text{AlF}_3$  el microscopio detecta una disminución de la corriente túnel, por lo cual se reduce la distancia punta-muestra (a pesar de que estas zonas son las más altas de la muestra), debido a esto la probabilidad de “chocar” la punta aumenta considerablemente. Razón por la cual fue difícil adquirir imágenes a recubrimientos mayores a 0.95 MC.

## 5.5. Conclusiones

En este capítulo se estudiaron las etapas iniciales del crecimiento de películas ultra-delgadas de  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(111)$  mediante microscopía túnel de barrido, utilizando también simulaciones de Monte Carlo Cinético y Metrópoli Monte Carlo para comprender los rasgos característicos del crecimiento en base a factores cinéticos y geométricos. Si comparamos los presentes resultados experimentales con aquellos obtenidos en  $\text{Cu}(100)$ , concluimos que el crecimiento de sub-monocapas de  $\text{AlF}_3$  en ambas caras muestran algunas diferencias. En ambos casos, observamos la formación de islas fractales, con superficies muy onduladas y alturas similares, 0.25 - 0.30 nm. Los escalones de  $\text{Cu}(111)$  no están completamente decorados como en el caso de  $\text{Cu}(100)$ , incluso a grandes coberturas ( $> 0.8 \text{ ML}$ ). Nuestros resultados experimentales pueden entenderse por medio de cálculos LDA y MMC. En  $\text{Cu}(111)$ , cuando se forman las bi-moléculas reconstruidas, se mueven a lo largo de tres direcciones privilegiadas en lugar de dos observadas para  $\text{Cu}(100)$ , por lo tanto la potencialidad de recibir nuevas contribuciones es 50% más alta, justificando los mayores tamaños y menor densidad superficial de las islas observadas en los experimentos. Mientras que la característica de los bordes de los escalones del  $\text{Cu}(100)$  parece ser de carácter nucleante, los bordes de escalón en el  $\text{Cu}(111)$  parecen ser de naturaleza repulsiva.

## 5.6. Referencias

- [1] Zhang, Z., Lagally, M.G. "Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth". *Science*, 276, 5311, 377-383, 1997.
- [2] Villagomez, C.J., Zambelli, T., Gauthier, S., Gourdon, A., Stojkovic, S. "STM images of a large organic molecule adsorbed on a bare metal substrate or on a thin insulating layer: Visualization of HOMO and LUMO". *Surface Science*, 1526:2009, 2009.
- [3] Sun, X., Felicissimo, M.P., Rudolf, P., Silly, F. "NaCl multi-layer islands grown on  $\text{Au}(111)-(22 \times \sqrt{3})$  probed by scanning tunneling microscopy". *Nanotechnology*, 19, 495307, 2008.
- [4] Ramoino, L., Arx, M. von, Shintke, S., Baratoff, A., Güntherodt, H.J., Ramoino, T., Jung, T.A. "Layer-selective epitaxial self-assembly of porphyrins on ultrathin insulators". *Chem. Phys. Lett.* 417, 22, 2006.
- [5] Hirjibehedin, C.F., Lutz, C.P. "Large magnetic anisotropy of a single atomic spin embedded in a surface molecular network". *Science*, 312, 1021, 2006.
- [6] Sun, X., Felicissimo, M.P., Rudolf, P., Silly, F. "NaCl multi-layer islands grown on  $\text{Au}(111)-(22 \times \sqrt{3})$  probed by scanning tunneling microscopy". *Nanotechnology*, 19, 495307, 2008.
- [7] Calleja, F., Hinarejos, J.J., Vázquez de Parga, A., Sutorin, S.M., Sokolov, N.S., Miranda, R. "Epitaxial growth of  $\text{CaF}_2(111)$  on  $\text{Cu}(111)$  visualized by STM". *Surface Science*, 2005, 582:14–20.
- [8] Farías, D., Braun, K.F., Fölsch, S., Meyer, G., Rieder, K.H. "Observation of a novel nucleation mechanism at step edges:  $\text{LiF}$  molecules on  $\text{Ag}(111)$ ". *Surface Science*. 2000, 470(1–2):L93-8.
- [9] Fölsch, S., Helms, A., Zophel, S., Repp, J., Meyer, G., Rieder, K. "Self-organized patterning of an insulator-on-metal system by surface faceting and selective growth:  $\text{NaCl}/\text{Cu}(211)$ ". *Phys Rev Lett.* 2000;84(1):123–6.
- [10] Bertrams T, Neddermeyer H. Growth of  $\text{NiO}$  (100) layers on  $\text{Ag}$  (100): Characterization by scanning tunneling microscopy. ... *Vac Sci Technol B*. 1996;14(100):1141–4.
- [11] Schowalter, L.J., Fathauer, R.W. "Molecular beam epitaxy growth and applications of epitaxial fluoride films". *Journal Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film*. 1986, 4(1986):1026.
- [12] Sullivan, W., Farrow, R.F. "Insulating epitaxial films of  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  and  $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{F}_2$  grown by MBE on  $\text{InP}$  substrates". *Journal Cryst Growth*. 1982, 60:403.
- [13] Supriyo, D., Biswajit, D. "Electronic analog of the electro-optic modulator". *Appl. Phys. Lett.* 56, 665 (1990)
- [14] Murray, A., Scheinfein, M., Isaacson, M. "Radiolysis and resolution limits of inorganic halide resists". *J Vac Sci Technol*. 1985, 3:67.
- [15] Chen, G.S. *Journal of Vacuum Science & Technology*. *J V Sci Technol*. 1999,17:406.
- [16] Langheinrich, W., Spangenberg, B. "Nanostructure fabrication using lithium fluoride films as an electron beam resist". *Journal Vac Sci Technol B*. 1992, 17:2868.
- [17] Watanabe, H., Fujita, J.I., Ochiai, Y., Matsui, S., Ichikawa, M. "Self-developing properties of an inorganic electron beam resist and nanometer-scale patterning using a scanning electron beam". *Jpn J Appl Phys*. 1995, 34(12):6950–5.
- [18] Vergara, L., Vidal, R.A., Ferrón, J., Sánchez, E.A., Grizzi, O. "Growth of  $\text{AlF}_3$  thin films on  $\text{GaAs}(110)$ . Structure and chemical stability". *Surf Sci*. 2001; 482–485(Part 2):854–9.
- [19] Vergara, L., Vidal, R.A., Ferrón, J. "Electron induced reduction on  $\text{AlF}_3$  thin films". *Applied Surface Science*. 2004, 229(1–4):301–10.
- [20] Murray, M. Isaacson, I.A. " $\text{AlF}_3$  A new very high resolution electron beam resist". *Appl Phys Lett*. 1984; 45(5):589–91.

- [21] Nikolaichik, V.I., Sobolev, B.P., Zaporozhets, M. A., Avilov, A. S. "Effect of high-energy electron irradiation in an electron microscope column on fluorides of alkaline earth elements ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ , and  $\text{BaF}_2$ )". *Crystallography Reports*, 57, 299–307, 2012.
- [22] Chen, G.S., Lee, P.Y., Boothroyd C.B., Humphreys, C. J. "Crystallization transformations in vacuum-deposited amorphous aluminum fluoride self-developing thin-film resists induced by electron-beam irradiation". *Journal of Vacuum Science & Technology A* 20, 986 2002
- [23] Moreno-López, J.C., Vidal, R.A., Passeggi Jr., M.C.G., Ferrón, J. "STM study of the initial stages of  $\text{AlF}_3$  on  $\text{Cu}(100)$ ". *Phys Rev B. American Physical Society*; 2010 Feb; 81(7):75420.
- [24] Müller, B., Nedelmann, L., Fischer, B., Brune, H., Barth, J.V. "Island Shape Transition in Heteroepitaxial Metal Growth on Square Lattices". *Phys Rev Lett.* 1998;80:2642.
- [25] Stroschio, J.A., Pierce, D.T. "Scaling of diffusion-mediated island growth in iron-on-iron homoepitaxy". *Phys Rev B.* 1994, 49, 8522.
- [26] Vasek, J.E., Zhang, Z.Y., Salling, C.T., Lagally, M.G. "Effects of Hydrogen Impurities on the Diffusion, Nucleation, and Growth of Si on  $\text{Si}(001)$ ". *Phys. Rev. B*, 1995, 51, 17207.
- [27] Mo, Y., Kleiner, J., Webb, M., Lagally, M. "Activation energy for surface diffusion of Si on Si (001): A scanning-tunneling-microscopy study". *Phys Rev Lett.* 1991, 66(15):1998–2002.
- [28] Theis, W., Tromp, R.M. "Nucleation in  $\text{Si}(001)$  Homoepitaxial Growth". *Phys Rev Lett.* 1996, 76:2770.
- [29] Zhang, Z.Y., Chen, X., Lagally, M.G. "Bonding-Geometry Dependence of Fractal Growth on Metal Surfaces". 1994, 73:1829.
- [30] Röder, H., Bromann, K., Brune, H., Kern, K. "Diffusion-Limited Aggregation with Active Edge Diffusion". *Phys. Rev. Lett.* 74, 3217, 1995.
- [31] Brune, H., Röder, H., Bromann, K., Kern, K., Jacobsen, J., Stoltze, P., et al. "Anisotropic corner diffusion as origin for dendritic growth on hexagonal substrates". *Surf Sci.* 1996, 349(1):1996.
- [32] Witten Jr., T.A., Sander, L.M. "Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon". *Phys. Rev. Lett.* 47, 1400–1403, 1981.
- [33] Camarero, J., Ferrón, J., Cros, V., Gómez, L., Vázquez de Parga A., Gallego, J.M., Prieto, J.E., de Miguel, J.J., et al. "Atomistic Mechanism of Surfactant-Assisted Epitaxial Growth". *Phys Rev Lett.*, 81, 850, 1998.
- [34] Tománek D MS and BK. *Computer Simulation in Materials Science* 205, 233, NATO Advanced Study Institute, Series E, Applied Physics, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991). *Phys Rev B.* 1983;28(665):1991.
- [35] Cleri, F., Rosato, V. "Tight-binding potentials for transition metals and alloys". *Phys Rev B. American Physical Society*, 48, 22–33, 1993.
- [36] Abrahamson, A.A. "Born-Mayer-Type Interatomic Potential for Neutral Ground-State Atoms with  $Z=2$  to  $Z=105$ ". *Phys Rev. American Physical Society*, 178(1):76–79, 1969.
- [37] Chaudhuri, S., Chupas, P., Wilson, M., Madden, P., Clare, P. "Grey Study of the Nature and Mechanism of the Rhombohedral-to-Cubic Phase Transition in  $\alpha\text{-AlF}_3$  with Molecular Dynamics Simulations". *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 11, 3437-3445.
- [38] Castiglione, M.J., Wilson, M., Madden, P.A., Robert, E., Olsen, J.E., Danek, V., et al. "Simulation study of  $\text{Al}^{3+}$  coordination in  $\text{NaF-AlF}_3$  mixtures: development of interaction potentials". *Chem Phys. The Royal Society of Chemistry*, 1, 165–172, 1999.
- [39] Inoue, H., Soga, K., Makishima, A. "Structure around the  $\text{Tm}^{3+}$  ion in a glass based on  $\text{AlF}_3$ ". *J Non Cryst Solids.* 2003, 331(1):58–69.
- [40] Meakin, P. "Diffusion-controlled cluster formation in 2–6-dimensional space". *Phys Rev A.* 1983, 27:1495.

- 
- [41] Moreno-López, J.C., Vidal, R.A., Passeggi Jr., M.C.G., Ferrón, J. “*STM study of the initial stages of  $\text{AlF}_3$  on  $\text{Cu}(100)$* ”. *Phys Rev B. American Physical Society*; 2010 Feb; 81(7):75420.
- [42] Candia, A.E., Gómez, L., Vidal, R.A., Ferrón, J., Passeggi (Jr.), M.C.G. “*An STM and Monte Carlo study of the  $\text{AlF}_3$  thin film growth on  $\text{Cu}(111)$* ”. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2015, 48.
- [43] Gómez, L.; Martín, V.; Garcés, J.; Ferron, J. “*A kinetically driven growth mechanism:  $\text{AlF}_3$  over  $\text{Cu}(001)$* ”. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 47, 2014.
- [44] Gómez, L., Slutzky, C., Ferrón, J., de la Figuera, J., Camarero, J., Vázquez de Parga, A., de Miguel, J. J., Miranda, R. “*Novel Microscopic Mechanism of Intermixing during Growth on Soft Metallic Substrates*”. *Phys Rev Lett., American Physical Society*, 4397, 2000.
- [45] Brune, H., Romainczyk, C., Röder, H., Kern, K. “*Mechanism of the transition from fractal to dendritic growth of surface aggregates*”. *Nature*, 369(6480):469–471, 1994.
- [46] Kellogg, G. “*Field ion microscope studies of single-atom surface diffusion and cluster nucleation on metal surfaces*”. *Surface Science.* 1994, 21(1–2):1–88.

# Capítulo 6

## *Crecimiento de $AlF_3$ sobre $FeS_2$*

---

### 6.1. Introducción

El incremento en la densidad del almacenamiento en medios magnéticos, se ha logrado hasta ahora por el simple proceso de escalamiento. Esta tendencia sin embargo tiene limitaciones en un futuro cercano, por ejemplo, el efecto súper paramagnético limitará la miniaturización de un bit debido a que la estabilidad de la magnetización frente a las fluctuaciones térmicas depende de su volumen. El límite inferior que se espera conseguir para las unidades de información magnética por este método no va mucho más allá de los 100 nm de diámetro. Se ha sugerido que una superficie nanoestructurada con monodominios magnéticos podrá superar esta situación, lográndose de esta manera dominios entre 20 y 50 nm [1]. De esta forma densidades ultra altas de almacenamiento serían posibles.

Los resultados presentados en el capítulo 3, muestran que el bombardeo iónico genera nanoestructuras de Fe metálico embebidas en la matriz semiconductor de pirita. Desde el punto de vista tecnológico, este sistema presenta algunas ventajas respecto de la fabricación actual basada en el paradigma *top-down*, tales como la simplicidad del procedimiento y el bajo costo del sustrato. Sin embargo

y en contra de lo más deseable desde el punto de vista tecnológico, la matriz de pirita no impide que el oxígeno actúe sobre las NPs alterándolas químicamente y afectando sus propiedades magnéticas. Basándonos en los resultados de XPS, STM, AES y STS postulamos que las NPs generadas por bombardeo iónico están formadas inicialmente por Fe metálico y que luego de la exposición al aire resulta oxidado a una forma compatible con la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Dado que la magnetita es un óxido de hierro con características ferromagnéticas a temperatura ambiente, los resultados obtenidos por MFM, presentados en el capítulo 4, demuestran que aún luego de horas de exposición a la atmósfera se observa una marcada señal magnética sobre las NPs-Fe oxidadas superficiales en la pirita, consistentes con la presencia de magnetita. Sin embargo, a pesar de ser uno de los óxidos de hierro más abundantes en la naturaleza, en superficies expuestas a una atmósfera oxidante como el aire se puede formar una fina capa de las especies no magnéticas como hematita o maghemita. Una solución muy empleada en la industria de manufactura de medios de almacenamiento magnéticos basados en óxidos de hierro y que emplean una sonda magnética para la lecto-escritura (como los *floppy disks* o cintas magnéticas) es la inclusión de partículas del óxido en un polímero que impida su contacto con la atmósfera.

La pasivación de la pirita con moléculas orgánicas ha sido extensamente estudiada para la prevención de los lixiviados ácidos en las minas, cuyo mineral principal es la pirita, que ocurre en presencia de agua y factores biológicos. Las moléculas utilizadas en estas condiciones suelen ser bicapas de lípidos fuertemente hidrofóbicos [2]. Es de nuestro interés estudiar la factibilidad de pasivar el sistema de estudio de esta tesis ya sea por medio de monocapas autoensambladas y polímeros 2D de aminoácidos. Este estudio se realizará con el financiamiento parcial de CONICET a través de la beca postdoctoral otorgada a la Ing. Qca. Adriana Candia. Una alternativa que exploramos en esta etapa es la pasivación de las NPs mediante una película ultradelgada de  $\text{AlF}_3$ . Esta posibilidad aprovecha la experticia de nuestro grupo en el crecimiento de películas de  $\text{AlF}_3$  de espesores nanométricos sobre superficies metálicas, ver capítulo 5, y semiconductoras [3,4] estudiando los sistema mediante técnicas de física de superficies y modelando el crecimiento mediante simulaciones basadas en métodos Monte Carlo [5-7].

En el capítulo 5, hemos observado que sobre la superficie de  $\text{Cu}(111)$  el crecimiento de las películas de  $\text{AlF}_3$  ocurre en primera instancia de manera dendrítica [7], con nucleación diferencial de acuerdo al tipo de escalón [6] creciendo lateralmente (crecimiento tipo 2D) hasta un recubrimiento cercano a la monocapa, momento a partir del cual las islas comienzan a crecer en altura, cambiando a un crecimiento tipo 3D. Las interacciones entre moléculas de  $\text{AlF}_3$  son de naturaleza iónica, la fuerza de este enlace se manifiesta en la alta temperatura de sublimación de estas moléculas (820 K) y por lo tanto también en la estabilidad térmica de las películas. Estas películas poseen la ventaja de ser transparentes en un amplio rango de longitudes de onda merced a su elevado *band-gap* (10.8 eV) [8]. Esta característica permite el uso de sondas fotónicas en el UV cercano para acusar o bien leer y escribir el estado magnético de las NPs, con baja (teóricamente nula) absorción de luz. Un dispositivo magneto-óptico de estas características

tendría considerables ventajas sobre una sonda magnética (como los actuales discos rígidos, *floppy disks* y cintas magnéticas). Sin embargo, una característica que puede limitar el uso del  $\text{AlF}_3$  como pasivante es su alta higroscopicidad, es decir, su capacidad de adsorber grandes cantidades de agua de la atmósfera (hasta 3 moléculas de agua por molécula de  $\text{AlF}_3$ ).

En este capítulo, se presentará la evaluación de una película ultradelgada de  $\text{AlF}_3$  como pasivante exponiendo una muestra de pirita reducida recubierta por la película a las mismas condiciones de oxidación utilizadas en el capítulo 3. Mediante STM se analizarán las primeras etapas del crecimiento, a cubrimientos por debajo de la monocapa y para evaluar el crecimiento multicapa se analizarán las evoluciones de la intensidad de las señales de fotoemisión características del sistema por XPS. Se contrastará entre el crecimiento de la película ultradelgada de  $\text{AlF}_3$  sobre dos sustratos; pirita limpia y pirita reducida. Esta comparación permitirá identificar posibles efectos sobre el crecimiento de las películas provenientes de la presencia de hierro metálico en la interfase.

## 6.2. Condiciones experimentales

**Muestras.** Se utilizaron placas de pirita del mismo proveedor de todas las muestras en esta tesis (Manchester Minerals, UK) de tamaño  $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 0.1\text{cm}$ . Antes de la introducción a la cámara de UHV, los sustratos se sometieron a un pre-tratamiento por inmersión durante 20 minutos en etanol anhidro en un baño ultrasónico.

**STM.** Las mediciones fueron llevadas a cabo en el equipo STM-UHV del Laboratorio de Física de Superficies e Interfases del IFIS – Litoral. La superficie de pirita para los experimentos fue preparada mediante ciclos de *sputtering* con iones de  $\text{Ar}^+$  a 500 eV y *annealing* por tiempos prolongados a 600 K.

**XPS.** Las experiencias se realizaron en un espectrómetro multi-técnica UNI SPECS PHOIBOS del Laboratorio de División Colisiones Atómicas del Centro Atómico Bariloche a cargo del Dr. Guillermo Zampieri. La presión base en la cámara principal fue de  $1 \times 10^{-9}$  mbar. Las muestras fueron preparadas siguiendo la misma metodología utilizada en el STM. Los espectros se registraron con un analizador de energía electrostático hemisférico excitando con radiación monocromática de rayos X de la línea  $K\alpha$  del Al (1486.6 eV). Si bien el área iluminada fue aproximadamente de  $1 \text{ cm}^2$ , los espectros fueron medidos utilizando la configuración *Medium Área* que restringe el ángulo sólido de colección de los fotoelectrones para medir una región mucho menor de la muestra ( $2.0 \text{ mm}^2$ ). Se observó que luego de cada ciclo de *sputtering* se producía un efecto de reducción del Fe similar al observado con los iones de He (capítulo 3), sin embargo, la forma de línea del Fe 2p se restaura tras varias horas de *annealing* (>3h), reportado recientemente por Arenillas y Mateo-Martí [9]. Debido al carácter exploratorio de nuestro esfuerzo se alcanzó una situación de compromiso (tiempo de preparación/nivel de contaminación) para el sustrato de

pirita limpia. Por el contrario, este efecto fue aprovechado para reducir el sustrato de pirita y evaluar el crecimiento de las películas delgadas sobre un sustrato que contiene hierro metálico.

Se adquirieron las líneas de fotoemisión correspondientes al Fe 2p y S 2p de los sustratos y F 1s, Al 2s y Al 2p de la película de  $\text{AlF}_3$  con una energía de paso de 10 eV, salvo los espectros de amplio rango de energías de ligadura (*survey*) que fueron adquiridos con 30 eV de energía de paso. Para obtener las intensidades de las señales representativas del sustrato (Fe 2p) y adsorbato (F 1s) se ajustaron mediante el, ya descrito, método de Doniach-Sujnic (DS) implementado como una rutina en el *software* Igor Pro. Los espectros de Fe 2p se ajustaron de la misma manera que en el capítulo 3 en tanto que el F 1s fue ajustado utilizando un fondo de Shirley [10] y una relación 1:4 entre los anchos lorentziano y gaussiano. El pico S 2p (161.5 eV) para los sistemas  $\text{AlF}_3$  sobre pirita y pirita reducida se utilizó para corregir los cambios en energía producto de carga del sustrato (<0.1 eV) o de diferente calibración del instrumento con respecto a las referencias de literatura (de aproximadamente 0.5 eV).

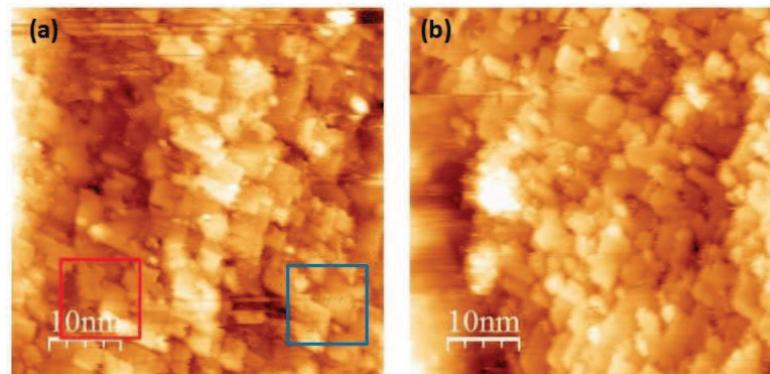
**Evaporación de  $\text{AlF}_3$ .** El evaporador y material utilizado fue el mismo que ya ha sido descrito en el capítulo 5. La deposición sobre las dos superficies fueron realizadas bajo las mismas condiciones, la velocidad de evaporación se mantuvo constante en todos los casos. La temperatura, parámetro crítico en la operación, se controló de manera precisa mediante una termocupla tipo K en contacto con la cazoleta, la lectura de los potenciales (mV) permitió observar en tiempo real las variaciones de temperatura. En nuestro caso fueron necesarios 2.4 A de corriente y 500 V de tensión para llegar a una temperatura de evaporación de unos 19.5 mV (550 °C aproximadamente). El espesor de las películas depende de la temperatura y del tiempo de exposición del sustrato frente al evaporador. Para controlar este último parámetro el evaporador puede ser obturado a tiempos controlados. El obturador es una lámina circular de acero inoxidable que bloquea la línea de visión de la cazoleta o la despeja por acción del giro de una varilla roscada sobre la cual se halla sostenida. Esta varilla se conecta a un manipulador magnético que accionado por un par de imanes.

### 6.3. Crecimiento de $\text{AlF}_3$ sobre pirita

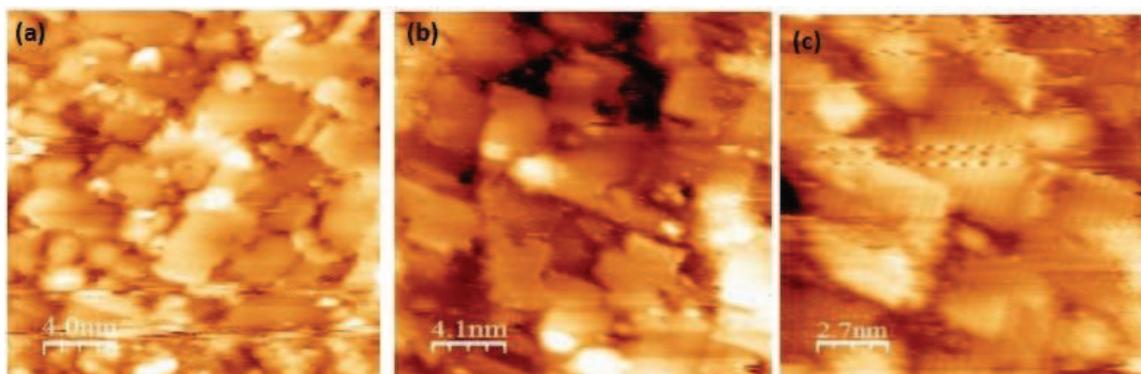
#### 6.3.1. Primeras etapas: STM

Con el fin de estudiar las etapas iniciales del crecimiento de  $\text{AlF}_3$  sobre pirita a temperatura ambiente, se realizaron experimentos STM usando recubrimientos de la submonocapa. En las Figuras 6.1 y 6.2 se muestran imágenes STM luego de la deposición de 0.3MC  $\text{AlF}_3$ . Se observan “parches” cuadrados, situación que contrasta fuertemente con el caso de islas fractales sobre las caras (100) y (111) del Cu, explicado en el capítulo 5. Otra diferencia interesante se observa en los valores de corriente túnel y voltajes *bias* necesarios para adquirir las imágenes. En el sistema  $\text{AlF}_3/\text{Cu}$  es necesario establecer un *bias* inicial de

+2.5 V o superior, de lo contrario no se alcanza una condición de túnel estable y la punta choca permanentemente con la superficie arrastrando las islas para dejar la superficie con el aspecto correspondiente al del sustrato limpio. En el caso de la pirita, se pueden adquirir con valores de *bias* menor a +2.5 V e incluso a valores negativos de hasta -1.5 V. Está claro que se requiere un estudio sistemático (con valores de recubrimiento crecientes como en el caso del capítulo 5 sobre Cu) para comprender el mecanismo de crecimiento del  $\text{AlF}_3$  sobre pirita en el régimen submonocapa. Sin embargo, el análisis de este único caso de 0.3MC de recubrimiento ya permite afirmar que la interacción con el sustrato es muy diferente que para el caso del Cu. Por lo tanto es de esperar que el crecimiento esté gobernado por un interjuego de energías distinto del descrito en el capítulo 5. En las imágenes STM de la Figura 6.3 se pueden ver con mayor nitidez los parches cuadrados de  $\text{AlF}_3$ , estos parches presentan tamaños promedio de 4 a 5  $\text{nm}^2$  y una estimación de la rugosidad promedio arroja valores entre  $\text{RMS} = 0.4$  a 0.7 nm.



**Figura 6.1:** Imágenes STM de topografía (50 nm  $\times$  50 nm) de 0.3 MC  $\text{AlF}_3$  sobre pirita limpia. Adquiridas con las siguientes condiciones túnel: (a)  $I_T = 0.16$  nA y  $V_T = -1.4$  V y (b)  $I_T = 0.079$  nA y  $V_T = -1.5$  V. Los recuadros en la imagen (a) simplemente son guías visuales de parches característicos que se forman al depositar la molécula de  $\text{AlF}_3$ .



**Figura 6.2:** Imágenes STM de topografía de 0.3 MC de  $\text{AlF}_3$  sobre pirita. (a) (20 nm  $\times$  20 nm). Imágenes ampliadas (b) (20 nm  $\times$  20 nm) y (c) (12 nm  $\times$  12 nm) de los recuadros rojo y azul en la imagen STM de la Figura 6.1 (a) donde puede verse la resolución molecular en los parches cuadrados formados sobre el sustrato de pirita. Adquiridas con las siguientes condiciones túnel (a)  $I_T = 0.10$  nA y  $V_T = -1.1$  V, (b) y (c)  $I_T = 0.08$  nA y  $V_T = -1.4$  V.

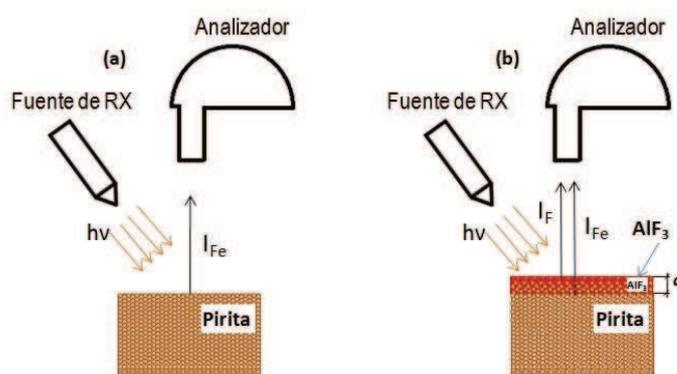
Uno de los objetivos más deseables para el crecimiento de películas delgadas, es lograr que el adsorbato crezca capa a capa (Frank-Van der Merwe (FvdM)), esto es, una vez completa la primer monocapa de material recién comienza a crecer la segunda. De esta manera se obtienen películas compactas y homogéneas. La presencia de islas cuadradas, que recuerdan a la red cuadrada de la cara  $\text{FeS}_2(100)$ , puede indicar que el control del proceso es termodinámico (alta difusión) [11] a diferencia de la deposición del  $\text{AlF}_3$  sobre Cu donde el crecimiento está controlada por la cinética del proceso (menor difusión relativa a la velocidad de deposición) a temperatura ambiente [6].

La diferencia en los parámetros ( $I_T$  y  $V_T$ ) necesarios para alcanzar la condición de túnel también conducen a pensar en una diferente transferencia de carga entre  $\text{AlF}_3$  adsorbido y el sustrato de pirita/Cu. Incluso se puede especular acerca de la formación de una nueva especie por reacción química en la interfase con un *band gap* menor al del  $\text{AlF}_3$ . El STM no puede ofrecer información del crecimiento más allá de la monocapa, incluso considerando que las condiciones de túnel son menos exigentes para las moléculas en la interfase de pirita. Una alternativa, es XPS que mediante el seguimiento de la intensidad de señales del sustrato y del adsorbato permite evaluar el espesor de la película en función del tiempo y de ahí obtener información sobre los mecanismos de crecimiento.

### 6.3.2. Determinación del espesor: XPS

Utilizaremos 2 modelos para conocer el valor de la velocidad constante de evaporación ( $v$ ) y el espesor del cubrimiento ( $d$ ).

**1<sup>er</sup> Modelo:** Asumiendo que el  $\text{AlF}_3$  es depositado de manera uniforme sobre un sustrato infinito de pirita y teniendo en cuenta el camino libre medio inelástico ( $\lambda_{\text{IMFP}}$ , del inglés *inelastic mean free path*) de los fotoelectrones, es posible calcular la atenuación/crecimiento de las señales mediante una ley exponencial que se muestra en el esquema de la Figura 6.3.



**Figura 6.3:** Geometría para el caso de (a) superficie de pirita limpia y (b) una capa uniforme de  $\text{AlF}_3$  sobre el sustrato. Las intensidades del XPS cambian exponencialmente con el espesor de la sobre capa.

De esta manera, la evolución teórica de las intensidades durante el proceso de evaporación se describe con las siguientes expresiones:

$$I_{\text{Fe}}(t) = I_{\text{Fe}}^0 \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{\text{IMPF}}^{\text{Fe}} \cdot \cos \alpha}\right) \quad (6.1)$$

$$I_{\text{F}}(t) = I_{\text{F}}^{\infty} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{\text{IMPF}}^{\text{F}} \cdot \cos \alpha}\right)\right] \quad (6.2)$$

Donde  $\cos \alpha$  ( $\alpha = 0$ ) se denomina ángulo *take-off* y es el ángulo que forman la normal a la muestra y la línea de visión del analizador. Las ecuaciones anteriores también pueden expresarse en función de la velocidad de evaporación,  $v = d/t$ , de la siguiente manera.

$$I_{\text{Fe}}(t) = I_{\text{Fe}}^0 \cdot \exp\left(-\frac{v}{\lambda_{\text{IMPF}}^{\text{Fe}} \cdot \cos \alpha} t\right) \quad (6.3)$$

$$I_{\text{F}}(t) = I_{\text{F}}^{\infty} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{v}{\lambda_{\text{IMPF}}^{\text{F}} \cdot \cos \alpha} t\right)\right] \quad (6.4)$$

**2do modelo:** Además de identificar elementos y estados de carga, la técnica de XPS permite determinar la concentración relativa de átomos en una superficie, debido a que la intensidad de cualquier señal de fotoemisión correspondiente a diferentes planos en profundidad del sustrato es proporcional al número de átomos en el volumen analizado. Cuando el material es homogéneo, el número de electrones emitidos por unidad de tiempo, desde el nivel  $nl$  de los átomos  $X$  contenidos en una capa delgada  $dz$  a profundidad  $z$  por debajo de la superficie es:

$$dI_{X,nl} = F \Delta \Omega \left(\frac{d\sigma_{X,nl}}{d\Omega}\right) A dz N_X e^{(-z/\lambda \cos \alpha)} T(\text{KE}) \quad (6.5)$$

Donde  $F$  es el flujo de fotones,  $\Delta \Omega$  el ángulo sólido de detección del analizador,  $\frac{d\sigma_{X,nl}}{d\Omega}$  la sección eficaz diferencial de fotoionización,  $A$  el área de la muestra desde la cual se colectan fotoelectrones,  $N_X$  la densidad de átomos  $X$ ,  $e^{(-z/\lambda \cos \alpha)}$  es la probabilidad de escape de los fotoelectrones desde la profundidad  $z$  con el camino libre medio  $\lambda$  dentro del material,  $\alpha$  el ángulo entre la dirección de observación y la normal a la superficie, y  $T(\text{KE})$  la eficiencia del analizador. Integrando la ecuación (6.5) entre  $z = 0$  y  $z = \infty$ , obtenemos:

$$I_{X,nl} = F \Delta \Omega A S_{X,nl} N_X, \quad (6.6)$$

en la que se define el factor de sensibilidad atómica  $S_{X,nl}$  como:

$$S_{X,nl} = \left(\frac{d\sigma_{X,nl}}{d\Omega}\right) \lambda(\text{KE}) T(\text{KE}) \quad (6.7)$$

La concentración relativa de dos elementos  $X$  e  $Y$  puede ser escrita en términos de la relación de intensidades entre los picos característicos de cada elemento como:

$$\frac{N_X}{N_Y} = \frac{I_{X,nl}}{I_{Y,nl}} \frac{S_{Y,nl}}{S_{X,nl}} \quad (6.8)$$

Por lo tanto, considerando espesores menores que una monocapa para las experiencias de deposición de AlF<sub>3</sub> sobre la cara (100) de la pirita el recubrimiento se define como la relación entre la densidad “superficial” de F y la densidad de sustrato en la cara (100), y puede escribirse en función del cociente de intensidades entre los picos característicos como:

$$\frac{N_F^{\text{sup}}}{N_{\text{Fe}}^{(100)}} = \left( \frac{\frac{d\sigma(\text{Fe}2p)}{d\Omega}}{\frac{d\sigma(\text{F}1s)}{d\Omega}} \right) \frac{\lambda_{\text{MPPF}}^{\text{Fe}} \cos \alpha}{d_{\perp}^{(100)}} \left( \frac{I_{\text{F}1s}}{I_{\text{Fe}2p}} \right), \quad (6.9)$$

donde  $d_{\perp}^{(100)}$  es la distancia entre planos (100) del sustrato, y F 1s y Fe 2p los picos XPS característicos respectivos de cada material.

La sección transversal de fotoionización puede ser aproximada por la siguiente expresión [12]

$$\frac{d\sigma_{nl}(h\nu)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(h\nu)}{4\pi} [1 + \beta_{nl}(h\nu) P_2(\cos \alpha)], \quad (6.10)$$

donde  $P_2(\cos \alpha) = 0.5(3 \cos^2 \gamma - 1)$ , es practicamente nulo debido a que en nuestro sistema experimental el ángulo  $\gamma$  entre las direcciones de incidencia del fotón y de la detección es de 55° y por lo tanto en adelante consideraremos la ecuación simplificada

$$\frac{d\sigma_{nl}(h\nu)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(h\nu)}{4\pi} \quad (6.11)$$

Este modelo ha sido aplicado exitosamente para caracterizar el crecimiento con cubrimientos cercanos a la monocapa de SAMs de S [13] y mas recientemente de Se sobre Au(111) [14].

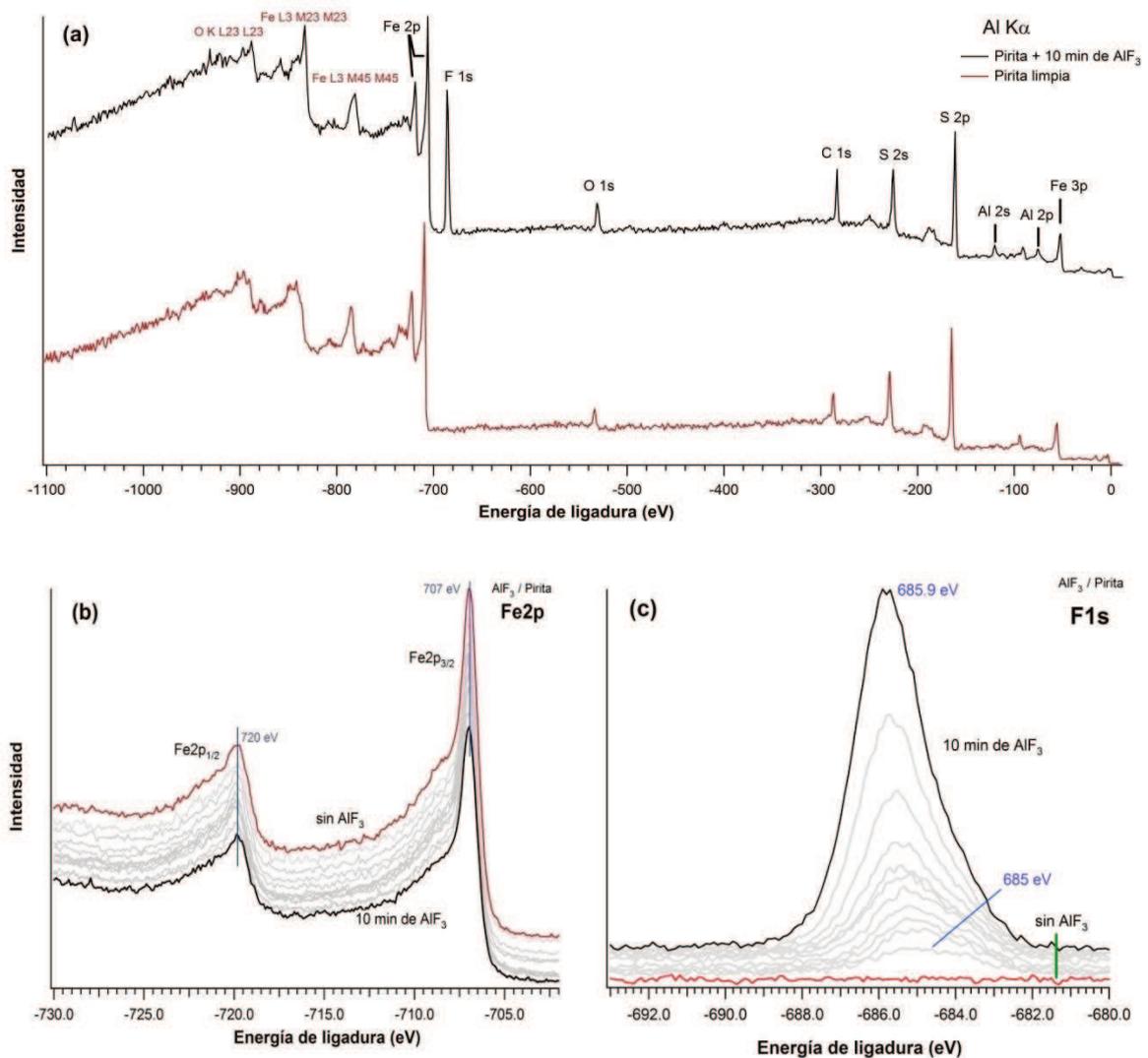
### 6.3.2.1. Adsorción de AlF<sub>3</sub> sobre pirita y pirita reducida

En la evaporación sobre pirita limpia, los 5 primeros puntos de la curva de crecimiento se realizaron a tiempos cortos de deposición con el objetivo de determinar posibles reacciones químicas entre sustrato – molécula, luego la adsorción se aceleró hasta completar los 10 minutos. La segunda experiencia se realizó sobre un sustrato de pirita reducida con iones de Ar<sup>+</sup> a una energía cinética de 500 eV, de igual manera que para el primer sistema, los primeros puntos fueron adquiridos a tiempos cortos con un aumento gradual del tiempo de evaporación hasta llegar a los 20 minutos, para luego ser expuesto al aire seco durante 8 hs y evaluar si esta dosis de material es suficiente para pasivar la superficie reducida.

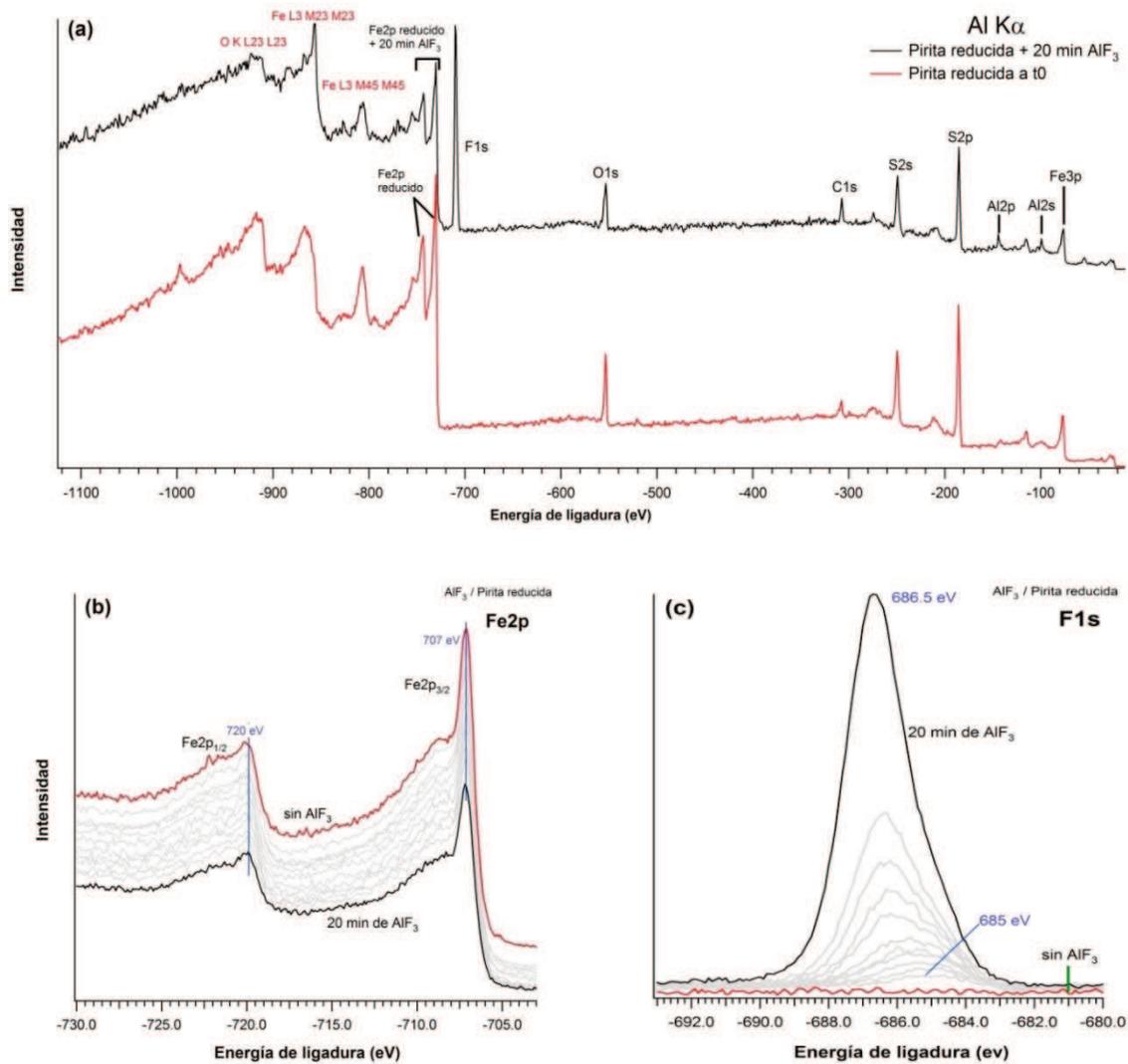
Se adquirieron espectros completos y detallados para las señales de interés antes y después de cada punto de la curva de crecimiento. En las Figuras 6.4 y 6.5 se presentan los espectros completos de pirita limpia y pirita reducida antes y al finalizar la evaporación, como así también la evolución de los espectros

característicos del Fe y F, para la pirita y la molécula de  $\text{AlF}_3$ , siendo los picos representativos elegidos el doblete Fe 2p y el singlete F 1s, respectivamente, debido a que la proximidad en energía cinética de los fotoelectrones (707 y 685 eV) minimiza los errores debido a la incerteza en los caminos libre medio de los mismos.

Los espectros de las Figuras 6.4 (a) y 6.5 (a) fueron visualmente escalados a la señal del Fe 3p (mayor IMPF, presentará menos atenuación) para una rápida evaluación de la cantidad relativa de cada especie. En ambas Figuras se puede observar que la deposición de  $\text{AlF}_3$  sobre el sustrato incorpora algo de contaminación con C, mientras que las demás señales se ven atenuadas por la película de  $\text{AlF}_3$ .



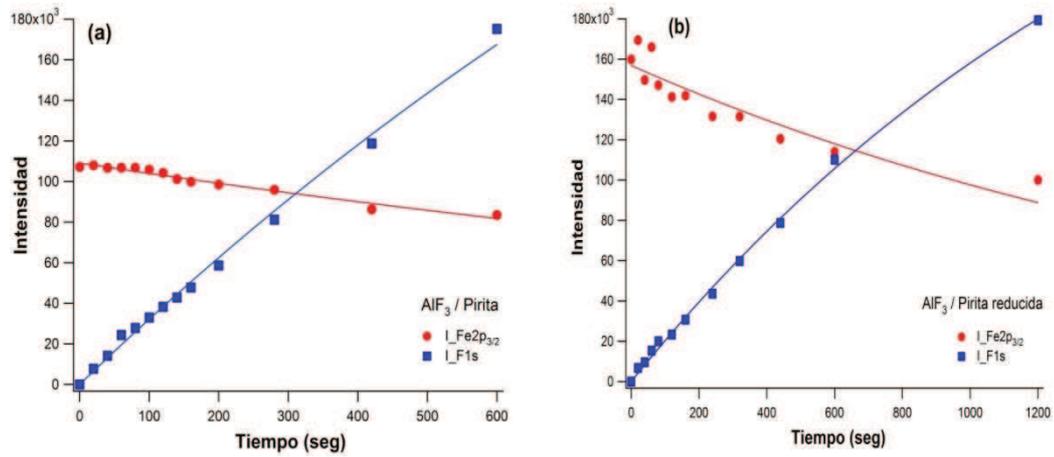
**Figura 6.4:** (a) Espectro XPS completo de pirita antes y luego de la evaporación. (b) y (c) Evolución de los espectros de fotoemisión de las señales Fe 2p y F 1s durante las evaporaciones, respectivamente.



**Figura 6.5:** (a) Espectro XPS completo de pirita reducida con iones  $\text{Ar}^+$  a 500 eV antes y después de la evaporación. (b) y (c) Evolución de los espectros de fotoemisión de las señales Fe 2p y F 1s durante las evaporaciones, respectivamente.

Observando la evolución de los espectros F 1s de ambos sistemas, Figuras 6.4 (c) y 6.5 (c), notamos que desde el espectro inicial al final existe un corrimiento a mayores energía de ligadura (BE, del inglés *Binding Energy*) debido a un efecto de carga microscópica de la película. Como durante el proceso de fotoemisión se producen fotoelectrones, la región iluminada puede quedar cargada positivamente si la conductividad de la película es lo suficientemente baja. Este efecto se observa en el significativo aumento de la energía de ligadura de las señales representativas de la película Al 2s y F 1s para espesores crecientes. Por el contrario las señales características del sustrato (Figuras 6.4 (b) y 6.5 (b)) de pirita no varían con el espesor de la película debido a que no se carga. En nuestro caso utilizamos como línea patrón de referencia a la del Au  $4f_{7/2}$  (EB = 83.8 eV).

De acuerdo a lo expresado para el **modelo 1**, en la Figura 6.6 se presenta el ajuste de las ecuaciones (6.3) y (6.4) a los datos experimentales de ambos sistemas.



**Figura 6.6:** Ajuste de las ecuaciones 6.2 y 6.3 a la evolución de las señales XPS de Fe  $2p_{3/2}$  y F 1s durante la deposición de  $\text{AlF}_3$  en (a) Pirita limpia y (b) Pirita reducida.

Los valores de  $\lambda_{\text{IMPF}}$  se calcularon mediante la ecuación de Gries (G-1) [15] para electrones provenientes de la transición 2p del Fe (con 707 eV de energía cinética) y aquella 1s del F (687 eV de energía cinética) son:

$$\lambda_{\text{IMPF}}^{\text{Fe}2p_{3/2}} = 48.7 \text{ \AA} \quad \text{y} \quad \lambda_{\text{IMPF}}^{\text{F}1s} = 49.7 \text{ \AA}$$

Del ajuste de los datos experimentales es posible conocer el valor de  $v$  y los parámetros de ajuste  $I_{\text{Fe}}^0$  y  $I_{\text{F}}^\infty$  para los dos sistemas:

#### \* $\text{AlF}_3$ / Pirita limpia

Del ajuste de los datos experimentales en la Figura 6.7 (a) se obtuvieron, los parámetros del ajuste  $I_{\text{Fe}}^0 = 109126$  y  $I_{\text{F}}^\infty = 282607$  y la velocidad de evaporación:  $v = 0.0228 \text{ \AA/seg}$  (Fe  $2p_{3/2}$ ),  $v = 0.0288 \text{ \AA/seg}$  (F 1s), lo que hace una velocidad promedio de evaporación de  $v = 0.0258 \text{ \AA/seg}$ , obteniendo un espesor de;

$$d_{\text{AlF}_3/\text{Pirita}} = v_{\text{evap}} t_{\text{evap}} = 0.0258 \frac{\text{\AA}}{\text{seg}} 600 \text{ seg} = 15.48 \text{ \AA} \quad (6.13)$$

Este espesor corresponde al tiempo final de evaporación (600 seg), recordando además que en el capítulo 5 se demostró que una monocapa de fluoruro de aluminio tiene un espesor de  $2.5 \text{ \AA}$ , tenemos el espesor en MC

$$d_{\text{AlF}_3/\text{Pirita}} \cong 6.2 \text{ MC} \quad (6.14)$$

Por lo tanto un espesor de  $15.4 \text{ \AA}$  de  $\text{AlF}_3$  es equivalente a un cubrimiento de aproximadamente 6.2 MC de este material.

\*  $\text{AlF}_3$  / Pirita reducida

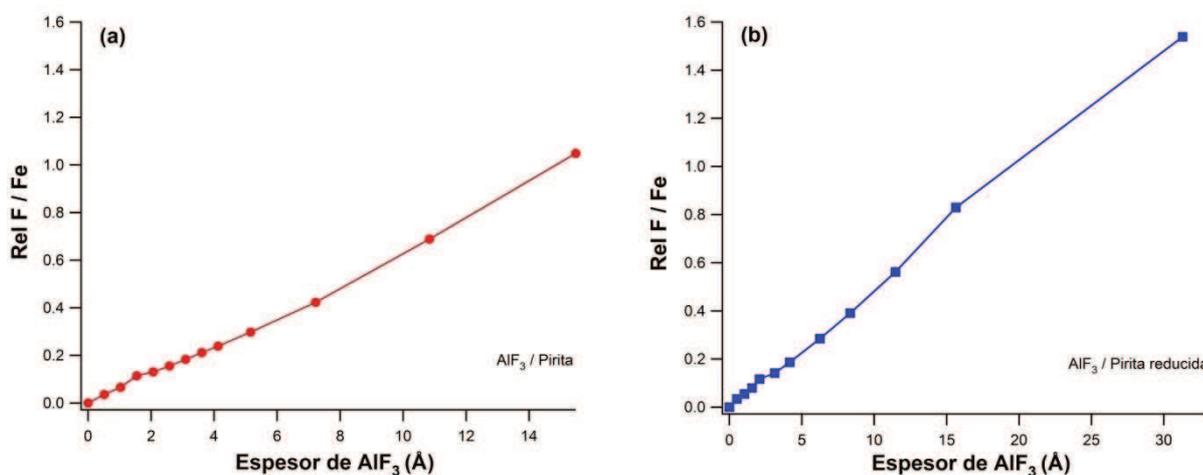
Realizando el mismo análisis que en el sistema anterior en la Figura 6.7 (b), del ajuste de los datos experimentales se obtuvieron, los parámetros del ajuste  $I_{\text{Fe}}^0 = 156835$  y  $I_{\text{F}}^\infty = 305794$  y la velocidad de evaporación:  $v = 0.0233 \text{ \AA/seg}$  (Fe  $2p_{3/2}$ ),  $v = 0.0238 \text{ \AA/seg}$  (F 1s). La velocidad promedio resulta ser  $v = 0.0236 \text{ \AA/seg}$ , obteniendo un espesor de;

$$d_{\text{AlF}_3/\text{Pirita}} = 28.3 \text{ \AA} \quad (6.15)$$

$$d_{\text{AlF}_3/\text{Pirita}} \cong 11.3 \text{ MC} \quad (6.16)$$

De igual manera que para la pirita limpia, el espesor correspondiente al tiempo final de evaporación (1200 seg) fue de  $28.3 \text{ \AA}$  que expresados en función de la altura del espesor de una monocapa de  $\text{AlF}_3$  equivale a 11.3 MC.

En la Figura 6.7 se representa la relación de intensidades de F 1s y Fe 2p en función del espesor de  $\text{AlF}_3$  calculados para ambos sistemas a partir de la velocidad de evaporación promedio obtenido de los ajustes de los datos experimentales en las Figuras 6.6 (a) y (b).



**Figura 6.7:** Evolución del espesor de  $\text{AlF}_3$  frente a la relación entre la señal XPS de F 1s y Fe 2p para (a)  $\text{AlF}_3$  sobre pirita y (b)  $\text{AlF}_3$  sobre pirita reducida.

Un detalle adicional que se puede mencionar acerca del crecimiento de las películas de Fluoruro de aluminio es la ausencia del crecimiento capa a capa. Durante un crecimiento capa a capa, el cambio en el régimen de atenuación al completar cada monocapa de material evaporado produce cambios abruptos de pendiente en la intensidad de las señales XPS. En la Figura 6.8 no se observan tales cambios, con lo que el

régimen de crecimiento no es capa a capa. Sin embargo, se observa en las Figuras 6.7 (a) y (b) un cambio de pendiente alrededor de 90 seg y la subestimación en el ajuste del crecimiento de la señal del F1s usando la ecuación 6.4 (para  $t < 90$ seg) tanto para la pirita limpia como para la pirita reducida. Esto constituye un indicio de que la película podría estar creciendo del modo Stranski-Krastanov (S-K) ya que el cambio de régimen parece ocurrir a un cubrimiento de 2.1 Å, un valor cercano al espesor de una monocapa determinada por STM en el capítulo anterior. Sin embargo, el modelo 1 simplemente resulta de una aproximación fenomenológica en donde se asume que la película de AlF<sub>3</sub> puede variar continuamente y no está modulado por el espesor de la monocapa. Esta aproximación es particularmente mala para espesores bajos, por ejemplo, para un cubrimiento de media monocapa el modelo predice un valor que es la mitad del mínimo valor posible: la altura de una monocapa. Para analizar el crecimiento en el régimen de la monocapa conviene utilizar el 2° modelo planteado

Con el **modelo 2** podemos conocer la densidad superficial de las moléculas de AlF<sub>3</sub> por densidad superficial del sustrato, para ello se necesitan conocer las secciones eficaces de fotoionización  $\sigma$  del Fe 2p y F 1s para la línea de radiación X del AlK $\alpha$  los cuales se obtuvieron del trabajo de J. Yeh y I. Lindau [12]:

$$\sigma_{\text{Fe}2p} = 0.2216 \text{ y } \sigma_{\text{F}1s} = 0.06 \text{ reemplazando en la Ec. (6.9)}$$

$$\frac{N_{\text{F}}^{\text{sup}}}{N_{\text{Fe}}} = \left( \frac{0.2216}{0.06} \right) \frac{48.7 \text{ \AA}}{2.36 \text{ \AA}} \left( \frac{I_{\text{F}1s}}{I_{\text{Fe}2p}} \right), \quad (6.17)$$

$$\frac{N_{\text{F}}^{\text{sup}}}{N_{\text{Fe}}} = 75.66 \left( \frac{I_{\text{F}1s}}{I_{\text{Fe}2p}} \right) \cong 76 \left( \frac{I_{\text{F}1s}}{I_{\text{Fe}2p}} \right) \text{ átomos de F / átomos de Fe} \quad (6.18)$$

Sabiendo que una molécula que llega a la superficie contribuye por cada átomo de aluminio 3 átomos de flúor, la densidad superficial en función de moléculas de AlF<sub>3</sub> es,

$$\frac{N_{\text{F}}^{\text{sup}}}{N_{\text{Fe}}} = \frac{N_{\text{F}}^{\text{sup}}}{N_{\text{Fe}}} \left( \frac{N_{\text{AlF}_3}^{\text{sup}}}{3 N_{\text{F}}^{\text{sup}}} \right) \left( \frac{N_{\text{Fe}}}{N_{\text{FeS}_2}} \right) = \frac{1}{3} \frac{N_{\text{AlF}_3}^{\text{sup}}}{N_{\text{FeS}_2}} \quad (6.19)$$

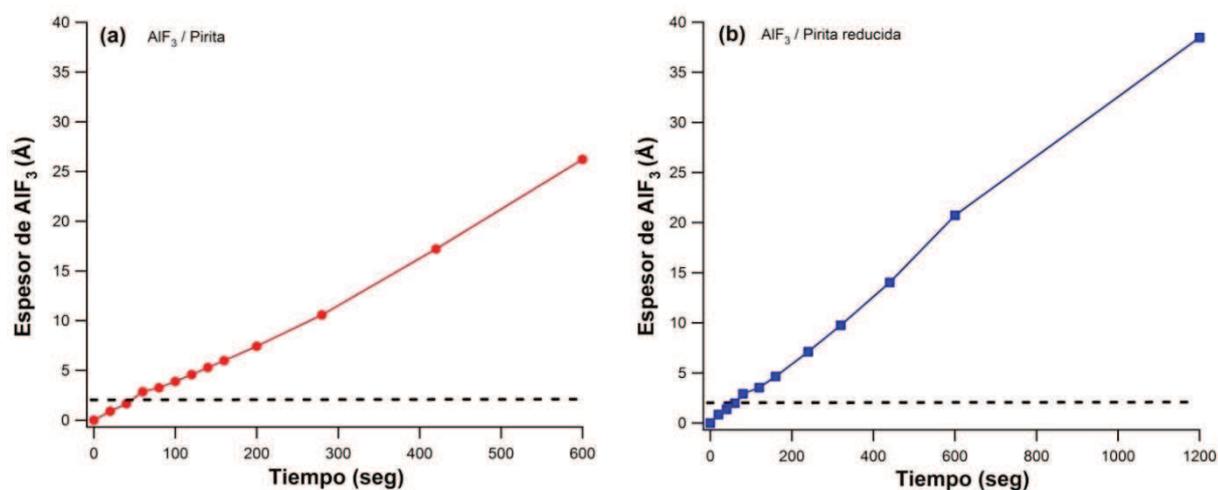
Por lo tanto reemplazando 6.19 en 6.18

$$\frac{N_{\text{AlF}_3}^{\text{sup}}}{N_{\text{FeS}_2}} = 25 \left( \frac{I_{\text{F}1s}}{I_{\text{Fe}2p}} \right) \quad (6.20)$$

Es interesante observar que en este caso, un valor de la relación de intensidades de aproximadamente 0.1 para el tiempo en donde ocurre el cambio de pendiente (90 seg) observado en las

Figuras 6.7 (a) y (b) corresponde a un cubrimiento relativo (molécula a molécula) de 2.5. Este resultado es indicativo debido a que contiene numerosos parámetros teóricos (IMFP y secciones de fotoionización), sin embargo, apunta en la misma dirección que el resultado empleando el otro modelo. Para ambos casos no puede excluirse que el crecimiento sea del tipo S-K.

Despreciando el hecho de que la celda unidad de una fórmula de  $\text{FeS}_2$  y el tamaño de la molécula de  $\text{AlF}_3$  en la película pueden tener tamaños diferentes y considerando que una relación 1 a 1  $\text{AlF}_3:\text{FeS}_2$  implica la formación de una MC de  $\text{AlF}_3$  se obtienen las Figuras 6.8 (a) y (b). en donde adicionalmente se encuentra indicada con una línea de trazos discontinuos el posible cambio de régimen característico del crecimiento S-K.



**Figura 6.8:** Evolución del espesor de  $\text{AlF}_3$  en función del tiempo, calculado mediante el 2<sup>do</sup> modelo para (a)  $\text{AlF}_3$  sobre pirita y (b)  $\text{AlF}_3$  sobre pirita reducida.

En la Figura 6.9 se resumen los resultados obtenidos por ambos modelos para la adsorción de fluoruro de aluminio en pirita limpia como en pirita reducida.

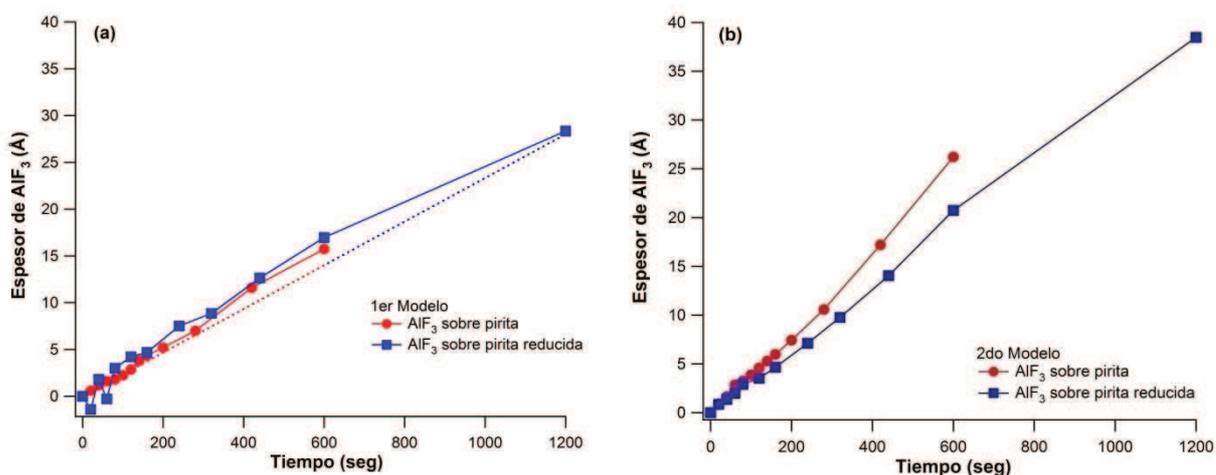


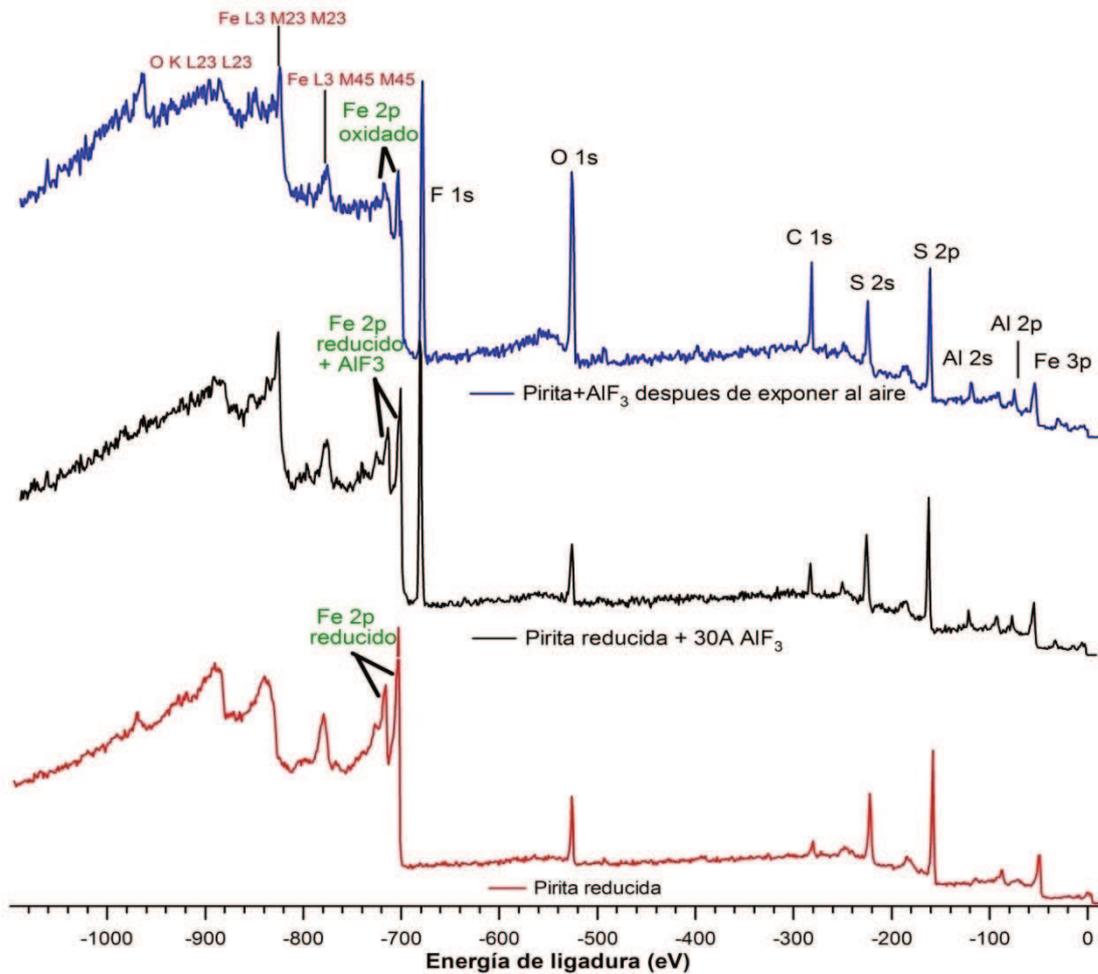
Figura 6.9: Comparación de resultados de ambos modelos para los sistemas estudiados.

Las rectas en línea de puntos de la Figura 6.9 (a) representan los espesores de  $\text{AlF}_3$  tanto en pirita limpia como en pirita reducida, las mismas fueron obtenidas a partir del valor de velocidad de evaporación promedio y la serie tiempo de cada sistema y la coincidencia de ambas rectas se debe a la similitud en los caminos libre medio de ambos fotoelectrones ( $\text{Fe } 2p_{3/2}$  y  $\text{F } 1s$ ).

El espesor de la película más gruesa de  $\text{AlF}_3$  crecida sobre pirita reducida acorde a lo que indica la Figura 6.9 es de 28 Å de acuerdo al modelo 1 y 37.5 Å según lo que estima el modelo 2. El hecho de que el modelo 2 prediga un espesor mayor que el modelo 1 no es sorprendente debido a que este último no considera atenuación de las intensidades. Sin embargo esta puede resultar en una consideración menor si se tiene en cuenta que el modelo dos utiliza tres parámetros teóricos en tanto que el primero solo dos.

### 6.3.3. Prueba de pasivación con $\text{AlF}_3$

Durante este experimento exploratorio se expuso la pirita reducida con el mayor espesor de la película de  $\text{AlF}_3$  (máximo en las curvas azules en las Figuras 6.9 (a) y (b)) a la acción del aire seco durante 8 horas. Luego de la exposición se adquirieron los espectros de detalle de las señales de fotoemisión características del sistema. En la Figura 6.10 se presenta espectros completo de la pirita reducida antes de comenzar la curva de crecimiento de  $\text{AlF}_3$ , al finalizar la evaporación ( $>10\text{MC}$  de  $\text{AlF}_3$ ) y luego de las 8 hs de exposición al aire. Los espectros fueron visualmente escalados a la señal de  $\text{S } 2p$  para una rápida evaluación de la cantidad relativa de cada especie.

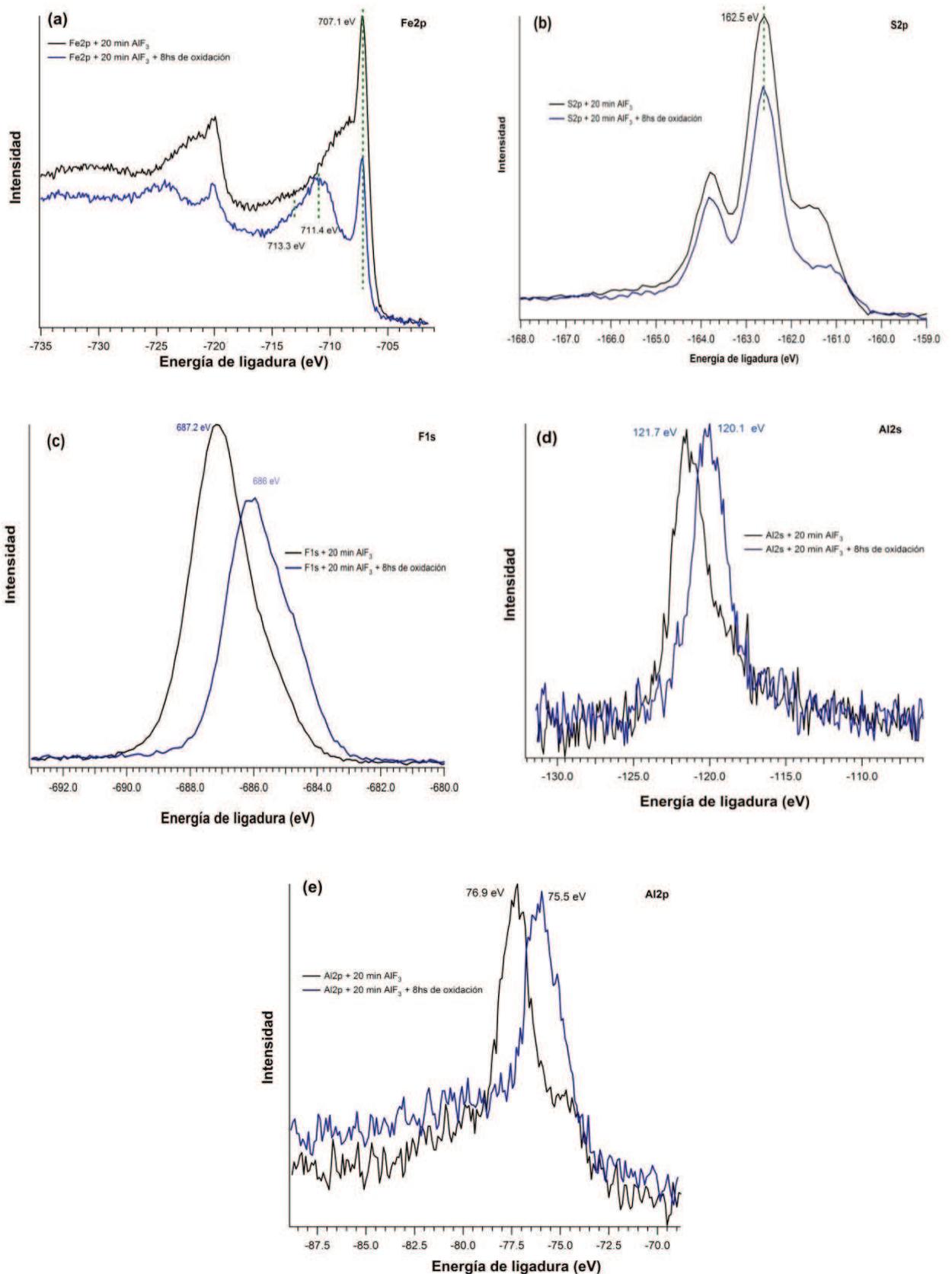


**Figura 6.10:** Espectros completos de la pirita reducida antes de comenzar la curva de crecimiento (en rojo), al finalizar la evaporación (15 MC de  $\text{AlF}_3$ , en negro) y luego de las 8 hs de exposición al aire (en azul).

Si bien un análisis detallado de las intensidades y formas de línea es aun un trabajo en progreso, es posible extraer algunas conclusiones generales.

- El proceso de evaporación del  $\text{AlF}_3$  incorpora algo de contaminación con C a la muestra sin embargo no de O, de hecho la señal O 1s disminuye indicando que la película atenúa la señal proveniente del oxígeno remanente en la pirita.
- Durante la exposición al aire las señales de C y O 1s se incrementan notablemente como es de esperar de una muestra expuesta a la atmósfera.

En este punto resta analizar las formas de líneas de los espectros detallados de fotoemisión. El conjunto de las líneas características del sistema se muestra en las Figuras 6.11 (a-e).



**Figura 6.11:** Evolución de las formas de los picos del Fe 2p, S 2p, F 1s, Al 2s y Al 2p luego de exponer la muestra durante 8 hs al aire, respectivamente.

El resultado más importante, que se deriva de la observación de la Figura 6.11 (a), es que la forma de línea del Fe 2p se altera significativamente. Esto, tal como fue discutido en el capítulo 3, indica la oxidación parcial del hierro metálico generado por el impacto iónico. Este cambio es, además, consistente con la incorporación de oxígeno a la muestra y la formación de un óxido cuya señal de fotoemisión es compatible con la de la magnetita (discutida en el capítulo 3) con nuevos picos anchos alrededor de 611 y 613 eV de energía de ligadura. Un tópico digno de consideración está asociado a la presencia inicial de O en la muestra; como ya se mencionó, la presencia residual de O obedece a un compromiso entre la dificultad de preparación de las muestras y los cambios que se pretenden observar. Sin embargo, debe notarse que a pesar de que la muestra inicial de pirita reducida contiene esa cantidad residual de oxígeno, no se encuentra químicamente combinado oxidando al Fe ni con el azufre (como se muestra en las Figuras 6.11 (a) y (b)). Debido a que la resolución del equipo donde se han realizado las mediciones (SPECS) de este capítulo es mayor al que fue utilizado en el capítulo 3 (VG), es posible identificar más fácilmente componentes que solamente habíamos inferido de la deconvolución usando DS como por ejemplo la estructura en torno a 708-709 eV de BE correspondiente a los multipletes de Fe  $2p_{3/2}$  de las especies  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en configuración de medio o alto espín. Luego de la oxidación ocurre un cambio sutil en la señal de S 2p, este efecto no había sido observado en los resultados anteriores y puede deberse a que la pobre relación señal/ruido de aquellos resultados no permitiera distinguirla o bien que la presencia del  $\text{AlF}_3$  lo determine.

Otro fenómeno que describen los resultados en la Figura 6.11 es un cambio importante en la conductividad eléctrica de la película de  $\text{AlF}_3$  luego de la oxidación. Este efecto es evidente comparando los incisos (a) y (b) (que corresponden a señales del sustrato que no adquiere fotocarga) con las señales características de la película (c) - (e). La fotocarga es mayor mientras mayor sea el espesor de la película y para el objeto de este estudio el corrimiento a mayores BE debido a este efecto es de 2.2 eV (compárese las Figuras 6.4 (c) y 6.11 (c)). Sin embargo, luego de la exposición al aire y al ser iluminada nuevamente con el mismo flujo de fotones el corrimiento es entre 1.2 y 1.5 eV si se comparan las distintas señales de la película. Si bien este menor efecto de carga puede estar asociado a una desorción parcial de la película de  $\text{AlF}_3$  este claramente no es el caso si se tiene en cuenta las proporciones de F y Fe que se observan en la Figura 6.11. Esto parece indicar que la exposición a la atmósfera produce un dopado u otra alteración de la película que incrementa su conductividad, pero a priori no es posible afirmar si es debida a la adsorción de agua o hidrocarburos espurios como lo sugieren los altos niveles de C y O observados a posteriori o, a la difusión de iones de Fe a través de la película en un fenómeno similar a la conocida oxidación parabólica del hierro.

Se requiere un análisis más exhaustivo de las señales XPS así como también la realización de experimentos adicionales para clarificar este y los otros fenómenos importantes durante el crecimiento, siendo estas actividades metas durante la futura etapa postdoctoral. Si bien el resultado de esta

investigación exploratoria es negativo existen aún muchas variables tales como la velocidad de deposición y la temperatura del sustrato para intentar controlar el crecimiento de una película delgada útil en aplicaciones tecnológicas.

## 6.4. Conclusiones

Como conclusión preliminar de estas primeras pruebas podemos establecer que el espesor depositado no fue suficiente para pasivar la superficie de pirita reducida de la acción del oxígeno. Sin embargo, más allá de estos primeros resultados existen muchas variables tales como la velocidad de deposición y la temperatura del sustrato para intentar controlar el crecimiento de una película delgada útil en aplicaciones tecnológicas. En este sentido, se tiene planeado seguir estudiando la adsorción de  $\text{AlF}_3$  a mayores recubrimientos y realizar estudios sobre la cinética de adsorción y fenómenos químicos en la interfase sustrato – molécula.

Por otro lado, el plan de trabajo posdoctoral tiene como objetivo avanzar en el entendimiento de los mecanismos esenciales que ocurren en la adsorción y auto-ensamblado de moléculas sobre cristales de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) tanto naturales como modificados mediante irradiación iónica ( $\text{FeS}_2 + \text{NPs-Fe}$ ). Estudiar sobre la interacción de moléculas orgánicas, en particular aminoácidos, la cual altera la termodinámica del sistema posibilitando cambios morfológicos y nuevos procesos fisicoquímicos, como la polimerización, el reconocimiento molecular y la reactividad. Esto permitirá, por una parte, optimizar la formación de monocapas auto-ensambladas (SAMs) de moléculas orgánicas que pasiven las nanopartículas superficiales inducidas por bombardeo iónico, y por otra parte, explorar la estereoselectividad de las superficies de pirita y la posibilidad de encontrar pistas adicionales que aporte al estudio del origen de un conjunto de moléculas necesarias para la vida. Comprender la influencia de la naturaleza química de las moléculas empleadas y de las interacciones intermoleculares durante el proceso de auto-organización, estabilidad química y térmica de las películas formadas. Caracterizar el crecimiento de estas películas en sus etapas iniciales mediante microscopía túnel de barrido (STM) y en etapas posteriores mediante espectroscopia de electrones Auger (AES). Estudiar la química de la interfase por medio de espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) y las alteraciones en la morfología superficial de los sustratos expuestos a soluciones de aminoácidos mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) ultrarrápido en la interfaz sólido/ líquido.

## 6.5. Referencias

- [1] Thompson, D.A., Best, J.S. "The future of magnetic data storage technology". IBM Journal Res Dev. 44, 311–322, 2000.
- [2] Elsetinow, A.R., Borda, M.J., Schoonen, M.A.A., Strongin, D.R. "Suppression of pyrite oxidation in acidic aqueous environments using lipids having two hydrophobic tails". Adv Environ Res. 2003,7(4):969–74.
- [3] Vergara, L., Vidal, R.A., Ferrón, J., Sánchez, E.A., Grizzi, O. "Growth of  $\text{AlF}_3$  thin films on  $\text{GaAs}(110)$ . Structure and chemical stability". Surf Sci. 2001; 482–485(Part 2):854–9.
- [4] Vergara, L., Vidal, R.A., Ferrón, J. "Electron induced reduction on  $\text{AlF}_3$  thin films". Applied Surface Science. 2004, 229(1–4):301–10.
- [5] Gómez, L.; Martín, V.; Garcés, J.; Ferron, J. "A kinetically driven growth mechanism:  $\text{AlF}_3$  over  $\text{Cu}(001)$ ". Journal of Physics D: Applied Physics. 47, 2014.
- [6] Candia, A.E., Gómez, L., Vidal, R.A., Ferrón, J., Passeggi (Jr.), M.C.G. "An STM and Monte Carlo study of the  $\text{AlF}_3$  thin film growth on  $\text{Cu}(111)$ ". J. Phys. D. Appl. Phys. 2015, 48.
- [7] Moreno-López, J.C., Vidal, R.A., Passeggi Jr., M.C.G., Ferrón, J. "STM study of the initial stages of  $\text{AlF}_3$  on  $\text{Cu}(100)$ ". Phys Rev B. American Physical Society; 2010 Feb; 81(7):75420.
- [8] König, D., Scholz, R., Zahn, D.R.T., Ebest, G. "Band diagram of the  $\text{AlF}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$  system". 2010, 93707(2005).
- [9] Sanchez-Arenillas, M., Mateo-Marti, E. "Pyrite surface environment drives molecular adsorption: cystine on pyrite(100) investigated by X-ray photoemission spectroscopy and low energy electron diffraction". Phys Chem Chem Phys. Royal Society of Chemistry; 2016; 18(39):27219–25.
- [10] Shirley, D.A., "High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold". Phys Rev B. 1972, 5(12):4709–14.
- [11] Barth, J.V., Costantini, G., Kern, K. "Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces". Nature. 2005; 437(7059):671–9.
- [12] Yeh, J.J., Lindau, I. "Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 < Z < 103$ ". At Data Nucl Data Tables. 1985; 32(1):1–155.
- [13] Tosi, E., Ruano, G.D., Bengió, S., Alarcón, L.S., Sánchez, E.A., Khalid, M., et al. "Adsorption of S on the (111) surfaces of the noble metals Ag and Au studied by direct recoiling spectroscopy". Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms. Elsevier B.V.; 2013; 315:55–9.
- [14] Ruano Sandoval, G., Tosi, E., Sanchez, E., Abufager, P., Martiarena, M., Grizzi, O., Zampieri, G. "Stages of Se adsorption on  $\text{Au}(111)$ : a combined XPS, LEED, TOF-DRS, and DFT study". Surf Sci. 662, 113-122, 2017.
- [15] Powell, C.J., Jablonski, A. "NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path".



# *Capítulo 7*

## *Conclusiones generales*

---

En este trabajo de tesis se estudiaron superficies nanoestructuradas, de interés tecnológico, generadas mediante dos procesos diferentes: por bombardeo con iones de gases nobles y por deposición de un material sobre una superficie dada. Específicamente nanopartículas de Fe (NPs-Fe) formadas en la matriz de un mineral natural de Fe (pirita,  $\text{FeS}_2$ ) por irradiación iónica con  $\text{He}^+$  y, películas delgadas de fluoruro de aluminio ( $\text{AlF}_3$ ) evaporadas sobre superficies de: Cu(111), pirita natural y pirita + NPs-Fe. A lo largo de este trabajo doctoral se utilizaron 5 técnicas de caracterización de superficies: microscopia (STM) y espectroscopia túnel de barrido (STS), espectroscopia de fotoemisión por rayos X (XPS), espectroscopia de electrones Auger (AES) todas estas técnicas trabajando en condiciones de UHV, y microscopia de fuerza magnética (MFM) al aire. Así como también se realizaron simulaciones de MonteCarlo (MC) para lograr un mejor entendimiento de los resultados experimentales.

Nuestros resultados preliminares, discutidos en el capítulo 3, demuestran que el bombardeo iónico genera nanoestructuras de Fe metálico embebidas en la matriz semiconductor de pirita. Mediante **XPS**,

se encontró que la interacción energética de  $\text{He}^+$  -  $\text{FeS}_2$  afecta el entorno iónico del mineral dando lugar a la reducción del hierro constituyente del sustrato y a la aparición de iones  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{S}$  separado del  $\text{Fe}^{2+}$ , así como también  $\text{Fe}^{3+}$  [1]. Se determinó que la matriz de  $\text{FeS}_2$  no pasiva las estructuras de hierro embebidas en el volumen del sustrato que, expuestas al oxígeno, se oxidan fácilmente. Las experiencias en **STM** revelaron que la superficie bombardeada se vuelve nanoestructurada tras la irradiación iónica, con NPs de diámetros promedio de 7 y 4 nm para energías de 1 y 4 keV, respectivamente. El tamaño de estas NPs depende inversamente de la energía del ión incidente, además cuanto más pequeño son las NPs formadas, mayor es su densidad superficial. Además los resultados de **STS**, aunque no sean concluyentes en cuanto a la distribución de hierro, nos permitieron determinar que las NPs-Fe en la superficie están conformadas de hierro metálico. En **AES** se realizó un *depth-profiling* (distribución en profundidad mediante *sputtering* con  $\text{Ar}^+$  a 500 eV) para conocer la distribución de las NPs-Fe generadas. Se analizaron muestras con NPs-Fe oxidadas y utilizando el pico Auger O KLL como marcador, reveló que el hierro metálico se distribuye en la zona sub-superficial de la pirita a lo largo del camino recorrido por los iones. Determinamos además que existe un umbral cinético para el proceso.

En los experimentos de AFM en aire, presentados en el capítulo 4, hemos demostrado mediante mediciones de **MFM**, que aún luego de horas de exposición al aire se observa una marcada señal magnética sobre las NPs-Fe oxidadas superficiales presentes en la matriz de pirita. Basado en resultados de XPS, STM, AES y STS postulamos que las NPs están formadas inicialmente por Fe metálico y que luego de la exposición al aire resulta oxidado a una forma compatible con la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [2]. Dado que la magnetita es el único óxido de hierro con características ferromagnéticas a temperatura ambiente, los resultados del capítulo 4 son consistentes con la presencia de magnetita.

En el capítulo 5, hemos observado que sobre la superficie de  $\text{Cu}(111)$  el crecimiento de las películas de fluoruro de aluminio ocurre en primera instancia de manera dendrítica [3], con nucleación diferencial de acuerdo al tipo de escalón [4] creciendo lateralmente (crecimiento tipo 2D) hasta un recubrimiento cercano a la monocapa, momento a partir del cual las islas comienzan a crecer en altura, cambiando a un crecimiento tipo 3D. Sin embargo, una característica que puede limitar el uso del  $\text{AlF}_3$  como pasivante es su alta higroscopicidad, es decir, su capacidad de adsorber grandes cantidades de agua de la atmósfera (hasta 3 moléculas de agua por molécula de  $\text{AlF}_3$ ). De las simulaciones LDA y MMC, se observan que cuando se forman las bi-moléculas reconstruidas, estas se mueven a lo largo de las tres direcciones privilegiadas de la red hexagonal del  $\text{Cu}(111)$ , por lo tanto una isla de  $\text{AlF}_3$  tiene la potencialidad de recibir contribuciones más alta comparadas con que ocurre sobre la cara (100) del Cu [3], justificando así los mayores tamaños y menor densidad superficial de las islas observadas en los experimentos. La característica de los bordes de escalón en el  $\text{Cu}(111)$  parecen ser de naturaleza repulsiva, mientras que los bordes de los escalones del  $\text{Cu}(100)$  parece ser de carácter nucleante.

En el capítulo 6 exploramos la posibilidad de pasivar las NPs mediante una película ultradelgada de  $\text{AlF}_3$ . En esta alternativa se aprovechó la experticia de nuestro grupo en el crecimiento de películas de  $\text{AlF}_3$  de espesores nanométricos sobre superficies metálicas y semiconductoras [5,6] estudiando los sistemas mediante técnicas de física de superficies y modelando el crecimiento mediante simulaciones basadas en métodos Monte Carlo [3,4,7]. Mediante STM se encontró que para un recubrimiento de 0.3MC de  $\text{AlF}_3$  las primeras etapas de crecimiento sobre una superficie de material semiconductor como la pirita natural muestra un reordenamiento en forma de parches cuadrados. El análisis de este único caso de 0.3MC de recubrimiento ya permite afirmar que la interacción con el sustrato es muy diferente que para el caso del Cu estudiado en el capítulo 5. En ese sentido, la adquisición de las imágenes se pudo llevar a cabo en un amplio rango de voltaje bias de 0.8 V a -1.4 V, contrariamente a lo que ocurre sobre la superficie de Cu(111) donde el voltaje debe ser igual o mayor a +2.5 V. De XPS, del análisis de las intensidades relativas de las señales más características del sustrato y la molécula, Fe 2p y F 1s respectivamente, se encontró un indicio de que la película podría estar creciendo del modo Stranski-Krastanov (S-K) ya que el cambio de régimen parece ocurrir a un cubrimiento de 2.1 Å, un valor cercano al espesor de una monocapa (2.5 Å) determinada por STM en el capítulo 5. Determinamos que un cubrimiento >15MC de este material aislante no fue suficiente para preservar a las estructuras de hierro metálico (en el volumen de la pirita) de la acción del oxígeno. Si bien un análisis detallado de las intensidades y formas de línea es aún un trabajo en progreso, existen variables tales como la velocidad de deposición y la temperatura del sustrato para intentar controlar el crecimiento de una película delgada útil en aplicaciones tecnológicas.

## Referencias

- [1] Nesbitt, H.W., Scaini, M., Höchst, H., Bancroft, G.M., Schaufuss, A.G., Szargan, R. "Synchrotron XPS evidence for Fe<sup>2+</sup>-S and Fe<sup>3+</sup>-S surface species on pyrite fracture-surfaces, and their 3D electronic states". *Am Mineral.* 2000, 85(5–6):850–7.
- [2] Leveneur, J., Waterhouse, G., Kennedy, J., Metson, J.B., Mitchell, D.R.G. "Nucleation and growth of Fe nanoparticles in SiO<sub>2</sub>: A TEM, XPS, and Fe L-Edge XANES investigation". *Journal of Physical Chemistry C*, 115(43):20978–85, 2011.
- [3] Moreno-López, J.C., Vidal, R.A., Passeggi Jr., M.C.G., Ferrón, J. "STM study of the initial stages of AlF<sub>3</sub> on Cu(100)". *Phys Rev B. American Physical Society*; 2010 Feb; 81(7):75420.
- [4] Candia, A.E., Gómez, L., Vidal, R.A., Ferrón, J., Passeggi (Jr.), M.C.G. "An STM and Monte Carlo study of the AlF<sub>3</sub> thin film growth on Cu(111)". *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2015, 48.
- [5] Vergara, L.I., Vidal, R.A., Ferrón, J. "Electron induced reduction on AlF<sub>3</sub> thin films". *Applied Surface Science*, 229, 301–310, 2004
- [6] Vergara L.I., Vidal R.A., Ferrón J., Sánchez E.A., Grizzi O. "Growth of AlF<sub>3</sub> thin films on GaAs(110). Structure and chemical stability". *Surface Science*, 482–485(Part 2):854–9, 2001.
- [7] Gomez, L., Ferrón, J. "A kinetically driven growth mechanism: AlF<sub>3</sub> over Cu(001)". *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49, 495305, 2014.