



PONTIFICIA **UNIVERSIDAD CATÓLICA** DEL PERÚ

Esta obra ha sido publicada bajo la licencia Creative Commons  
Reconocimiento-No comercial-Compartir bajo la misma licencia 2.5 Perú.

Para ver una copia de dicha licencia, visite  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/pe/>





**PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ**  
**FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA**



**ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DE Si (111) 7x7 MEDIANTE  
MICROSCOPIA DE EFECTO TÚNEL**

**Tesis para optar por el Título de Licenciada en Física, que  
presenta la bachiller:**

**Laura Natalia Serkovic Loli**

**Asesores: Dr. Esteban A. Sánchez y Dr. Roland Weingärtner**

Lima, abril del 2009

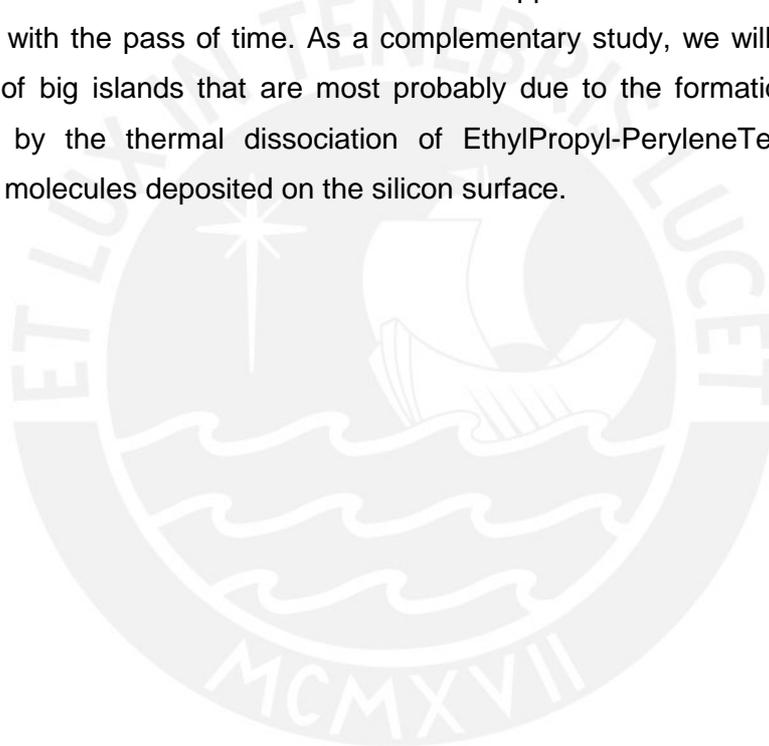
## Resumen

El objetivo de este trabajo es estudiar la superficie de silicio orientada en la dirección (111) y preparada en la reconstrucción  $7\times 7$  en condiciones de ultra alto vacío (a una presión del orden de  $10^{-10}$ Torr). La idea es estudiar la estructura atómica de la superficie plana del Si (111)  $7\times 7$ , así como la estructura de sus escalones. También estudiaremos mediante el microscopio de efecto túnel la diferencia entre los estados electrónicos ocupados y desocupados en las imágenes obtenidas variando el potencial aplicado por el microscopio entre la punta y la muestra. Adicionalmente se discutirá el tema de la aparición de defectos en la superficie de silicio con el paso del tiempo. Y para complementar el estudio, analizaremos la aparición de islas sobre la superficie que son presumiblemente SiC debido a la disociación por efecto de temperatura de moléculas orgánicas de EthylPropyl-PeryleneTetraCarboxDilmide depositadas en la superficie.



## Abstract

The aim of this work is to study the Si (111) surface prepared in its 7×7 equilibrium reconstruction in ultra high vacuum conditions (at a pressure of the order of  $10^{-10}$  Torr). We will present results on the atomic structure of the Si (111) 7×7 reconstructed surface, as well as the atomic structure of its steps by means of scanning tunnelling microscopy. We also study the occupied and empty electronic states by the difference in the images obtained with the tunnel effect varying the bias voltage applied between the tip and the sample. Another interesting phenomenon that will be discussed is the appearance of defects in the silicon surface with the pass of time. As a complementary study, we will also analyse the growth of big islands that are most probably due to the formation of SiC islands caused by the thermal dissociation of EthylPropyl-PeryleneTetraCarboxDilimide organic molecules deposited on the silicon surface.



**TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO  
DE LICENCIADO EN FÍSICA**

Título : Estudio de la superficie de Si(111) 7x7 mediante microscopía de efecto túnel

Área : Física  $\neq 32$

Asesor : Dr. Esteban A. Sánchez y Dr. Roland Weingärtner

Alumno : Laura Natalia Serkovic Loli

Código : 19994411

Fecha : 05/12/2008

**Descripción y Objetivos:**

El interés principal en estudiar la superficie de silicio se debe a que es un semiconductor muy abundante y en la industria electrónica y microelectrónica se usa como material básico y de soporte para la creación de obleas o chips con los que se pueden implementar transistores, pilas solares y una gran variedad de circuitos electrónicos, tanto con materiales convencionales, como con moléculas orgánicas.

El estudio de estos sistemas desde el punto de vista de la Física de Superficies implica caracterizar los procesos de crecimiento en condiciones de ultra alto vacío, desde la adsorción de unas pocas moléculas hasta la formación de películas delgadas de los materiales involucrados en los dispositivos. Los procesos de crecimiento dependen fuertemente de la interacción entre las moléculas y el sustrato por lo que es importante preparar el sustrato por métodos

  
F. de Zele

FACULTAD DE  
**CIENCIAS E  
INGENIERÍA**



PONTIFICIA  
**UNIVERSIDAD  
CATÓLICA**  
DEL PERÚ

que den propiedades reproducibles y caracterizarlo con la mayor cantidad de técnicas experimentales posibles.

El objetivo general de esta tesis consiste en estudiar la formación de la reconstrucción  $7 \times 7$  de la superficie de Si(111) mediante el uso de una técnica de carácter local como es la microscopía de efecto túnel, como paso previo a un estudio posterior de la adsorción de moléculas orgánicas con aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

Las imágenes obtenidas con el microscopio nos permitieron obtener información sobre la topografía de la superficie y analizadas con más detalle, pudimos obtener información sobre los estados electrónicos locales de la muestra.

Dentro de los objetivos específicos estudiamos la preparación de la superficie de Si(111) en la reconstrucción  $7 \times 7$  y caracterizamos su estructura superficial obteniendo imágenes con resolución atómica. Se obtuvo así información sobre las dimensiones de la celda unidad como así también la altura y estructura de los escalones propios de esta superficie. También se estudió las diferencias en las imágenes cuando se censan estados desocupados y estados ocupados, es decir, cuando cambiamos la polaridad del voltaje aplicado entre la punta y la muestra.

Un aspecto interesante que apareció durante el estudio de la superficie limpia fue la modificación de la imagen en función del tiempo, ya que con el paso del mismo aparecieron zonas oscuras donde antes había puntos brillantes correspondientes a la presencia de átomos de silicio. Dentro de este estudio se plantearon posibles explicaciones de estos puntos negros: la desorción de átomos de silicio de la superficie dejando una vacancia en la superficie, o la adsorción de contaminantes, es decir, que átomos más electronegativos se hayan adherido a la superficie apareciendo como manchas oscuras en lugar de puntos brillantes cuando se censan estados desocupados.



F. De Cele

FACULTAD DE  
CIENCIAS E  
INGENIERÍA



PONTIFICIA  
UNIVERSIDAD  
CATÓLICA  
DEL PERÚ

Finalmente, se realizó un pequeño estudio de la formación de islas de SiC como resultado de haber adsorbido moléculas orgánicas de EP-PTCDI sobre la superficie y posteriormente haber realizado un recocido de 500°C a la muestra.

*Máximo: 100 páginas*

Dr. Esteban Sánchez  
Centro Atómico Bariloche  
Argentina

Dr. Roland Weingärtner  
Pontificia Universidad Católica del Perú  
Perú

Francisco De Zela  
Coordinador de Física  
Pontificia Universidad Católica del Perú  
Perú



## Dedicatoria

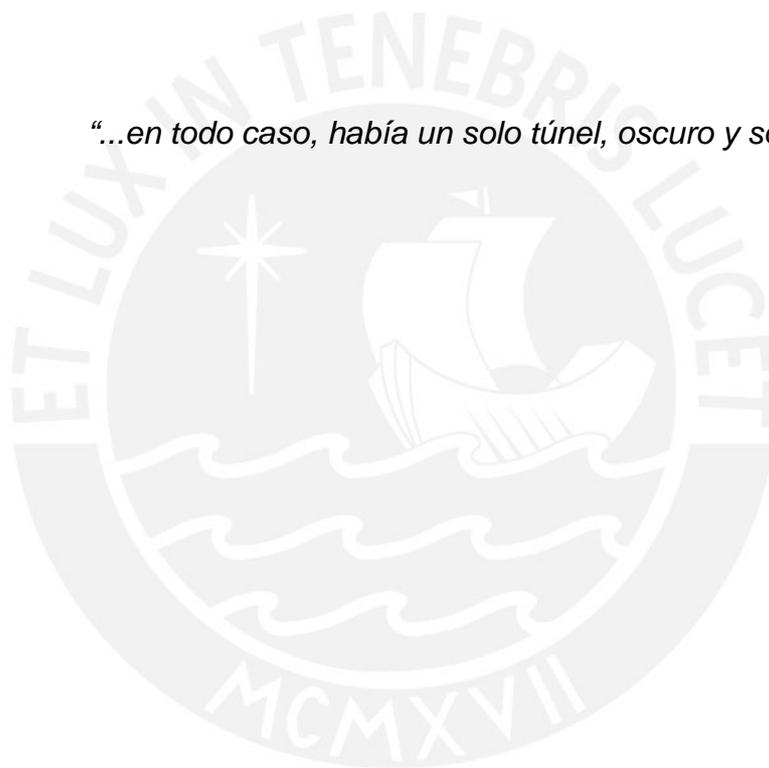
*Para mi padre que me guía siempre...*

*Para mi madre que me apoya siempre...*

*Para mi Tati y mi abuelo Fernando que me protegen desde arriba...*

*“...en todo caso, había un solo túnel, oscuro y solitario: el mío...”*

Ernesto Sábato



## Índice general

<b>Resumen</b> .....	3
<b>Abstract</b> .....	4
<b>Tema de tesis</b> .....	5
<b>Dedicatoria</b> .....	8
<b>Índice general</b> .....	9
<b>Lista de Figuras</b> .....	10
<b>Lista de Tablas</b> .....	12
<b>Capítulo 1: Introducción</b> .....	13
<b>Capítulo 2: Microscopía de efecto túnel</b> .....	15
Efecto túnel .....	15
Microscopio de efecto túnel .....	19
Modo: corriente constante o topográfico .....	20
Modo: altura constante .....	21
<b>Capítulo 3: Método Experimental</b> .....	22
Características del microscopio de efecto túnel.....	22
Adquisición de imágenes .....	24
Procesamiento de imágenes .....	26
Preparación de la superficie limpia de Si (111) en la reconstrucción 7x7 ...	28
Fabricación de una punta.....	29
<b>Capítulo 4: Resultados</b> .....	32
Superficie de Si (111) en la reconstrucción 7x7.....	32
Diferencias en las imágenes de STM debido a la polaridad del voltaje aplicado.....	39
Efectos del tiempo en la superficie limpia de Si – ¿creación de defectos/vacancias o contaminación? .....	42
Formación de islas de SiC sobre Si.....	49
<b>Capítulo 5: Conclusiones</b> .....	52
Trabajos Futuros.....	52
<b>Agradecimientos</b> .....	54
<b>Referencias</b> .....	56

## Lista de Figuras

Figura 1: Esquema de transmisión de un electrón a través de una barrera cuando se aplica un potencial entre la punta y la muestra.....	15
Figura 2: Esquema de transmisión túnel para estados ocupados (A) y desocupados de la muestra (B).....	19
Figura 3: A) Modo corriente constante para una superficie con densidad de estados homogéneos. B) Circuito del lazo de retroalimentación.....	21
Figura 4: Modo altura constante.....	21
Figura 5: Foto del microscopio VT AFM 25 DRH marca Omicron instalado en el laboratorio del Grupo de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche.....	22
Figura 6: Esquema del interior de la cámara de análisis.....	23
Figura 7: Foto del interior de la cámara donde se muestra al manipulador con la muestra de Si, el evaporador de las moléculas y la mano mecánica.....	24
Figura 8: Consola de trabajo del programa Matrix.....	25
Figura 9: Consola de trabajo del programa SPIP.....	27
Figura 10: Dependencia de la corriente de calefacción que circula por la muestra de Si vs. el tiempo para los flashes de limpieza para la preparación de la reconstrucción 7x7.....	29
Figura 11: Dibujo esquemático de un aparato de etching electroquímico para las puntas de STM.....	30
Figura 12: A) Foto de la punta de tungsteno reflejada en la superficie de silicio. B) Zoom de la parte A.....	31
Figura 13: A) Primera imagen STM de Si (111) 7x7 obtenida por Binnig et al. en 1983. B) Resolución atómica de la reconstrucción 7x7 de la superficie de Si (111).....	33
Figura 14: Esquema de la estructura atómica del Si (111) 7x7. Los átomos rojos son los adatoms y los átomos naranja son los restatoms.....	34
Figura 15: Configuración de paredes y dominios para la reconstrucción 7x7. Los triángulos abiertos y cerrados corresponden a clusters de adatoms de tipo “fallado” y “no-fallado”, respectivamente y los puntos representan restatoms. Las líneas representan las paredes. Los círculos abiertos representan vacancias.....	34
Figura 16: Imagen de STM de una superficie limpia de Si (111) 7x7 (100x100nm <sup>2</sup> , V=1V, I=0.7nA).....	35
Figura 17: Imagen STM de la superficie de Si para estados desocupados (24x22.5nm <sup>2</sup> , V=1V, I=0.05nA). Parámetros estructurales de la estructura del Si (111) en la reconstrucción 7x7.....	35
Figura 18: Corrugación de la superficie de Si (111) 7x7.....	36
Figura 19: Escalones (50x50nm <sup>2</sup> , V=2V, I=0.1nA). Inset: Zoom del escalón.....	37
Figura 20: Perfil de alturas para un escalón doble de Si (111).....	38
Figura 21: Imagen STM de la superficie de Si (111) con defectos señalados por flechas (100x100nm <sup>2</sup> , V=1V, I=0.7nA).....	38
Figura 22: Imagen STM de superficie Si (111) donde se observa una estructura extraña (21.2x16.3nm <sup>2</sup> , V=1V, I=0.7nA).....	39
Figura 23: Si limpio, A) estados desocupados (15.5x15.5nm <sup>2</sup> , V=1V, I=0.05nA) y B) estados ocupados (15.4x15.4nm <sup>2</sup> , V=-1V, I=0.7nA).....	40
Figura 24: Imagen STM del Si (111) 7x7 con contaminación (25x20.1nm <sup>2</sup> ) A) estados desocupados: V=1V, I=0.7nA y B) estados ocupados: V=-1V, I=0.7nA.....	41
Figura 25: Perfil de alturas de los “escalones” de la Figura 24 A) 137 pm y B) 365 pm.....	41
Figura 26: Imagen STM de oxígeno depositado sobre una superficie de Si (111) 7x7. Los puntos marcados como D son los enlaces no saturados del silicio que han sido modificados por la presencia del oxígeno.....	44
Figura 27: A) Superficie inicial en lugar I (imagen inicial equivalente para el lugar II) (39.8x50nm <sup>2</sup> , V=2V, I=0.1nA); B) Luego de 34 minutos, escaneando en lugar I (50x50nm <sup>2</sup> , V=2V, I=0.2nA); C) Luego de 94 minutos, escaneando en lugar I (50x50nm <sup>2</sup> , V=2V, I=0.2nA); D) Luego de 110 minutos, escaneando en lugar II (50x50nm <sup>2</sup> , V=2V, I=0.2nA); E) Luego de 125 minutos escaneando en lugar II (50x50nm <sup>2</sup> , V=2V, I=0.2nA).....	46
Figura 28: Gráfico de manchas oscuras en la superficie vs. tiempo. La línea negra es para guiar al ojo.....	46

Figura 29: Diagrama de la molécula orgánica EthylPropyl - PeryleneTetraCarboxDilimide (EP-PTCDI).....	47
Figura 30: Imágenes de STM tomadas sucesivamente cambiando la polaridad del voltaje ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ; A: 1V, B: -1V, C: 1V; 0.05nA). También se observan las moléculas de EP-PTCDI adsorbidas en distintos sitios del silicio. ....	48
Figura 31: Islas de SiC sobre Si (111) $7 \times 7$ ( $V=2\text{V}$ , $I=0.2\text{nA}$ ): A) $100 \times 76 \text{ nm}^2$ y B) $100 \times 100 \text{ nm}^2$ . Inset: Zoom de la superficie de Si (111) $7 \times 7$ debajo de las islas.....	49
Figura 32: A) Imagen STM de la parte superior de la isla ( $14.6 \times 19.2 \text{ nm}^2$ , $V=2\text{V}$ , $I=0.2\text{nA}$ ). B) Perfil de línea correspondiente a la línea de la imagen en (a).....	50
Figura 33: Imágenes STM de SiC obtenidas en la literatura: (A) Amy et al. ; (B y C) Bernhardt et al. ; (D) Castrucci et al. ; (E) Pascual et al. ; (F) Owman e tal.; (G) Scarselli et al. ; (H) Takami et al. ....	50



## Lista de Tablas

<i>Tabla 1: Dimensiones de la celda unidad 7x7.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 2: Número de moléculas que chocan contra una pared por unidad de área y tiempo (<math>z_1</math>).....</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 3: Tiempo de formación de una monocapa de hidrógeno atómico y de una monocapa de oxígeno molecular sobre la superficie de Si (111) 7x7.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 4: Diferentes parámetros de red para diferentes fases de SiC obtenidos en la literatura.....</i>	<i>51</i>



## Capítulo 1: Introducción

El interés principal en el silicio se debe a que es un semiconductor muy abundante y en la industria electrónica y microelectrónica se usa como material básico para la creación de obleas o chips con los que se pueden implementar transistores, pilas solares y una gran variedad de circuitos electrónicos. Uno puede apreciar la importancia de este elemento ya que en California se creó el Valle del Silicio que alude a la alta concentración de industrias en la zona, relacionadas con los semiconductores y las computadoras.

La superficie del silicio es uno de los problemas más intrigantes de la ciencia de las superficies. En los años 80 se estudió mucho esta superficie mediante técnicas experimentales y teóricas para determinar la estructura de las diferentes caras del silicio <sup>1</sup>. Sin embargo, la cara del silicio más polémica fue la cara (111) ya que mostraba que la estructura más estable era una reconstrucción muy extraña y muy difícil de describir. Se manejaban distintas hipótesis debido a la complejidad de la enorme celda unidad básica de 49 átomos. Por más que los datos experimentales abundaban, habían modelos que estaban de acuerdo con algunos pero en conflicto con otros datos experimentales <sup>2, 3, 4, 5, 6</sup>. A partir del invento por Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Christoph Gerber, y Edmund Weibel <sup>7, 8</sup> del microscopio de efecto túnel (STM) se obtuvieron nuevos datos experimentales que lograron despejar los conflictos, y con las imágenes con resolución atómica, Takayanagi y Tanishiro <sup>9</sup> modelaron una reconstrucción para la superficie de Si (111) donde se repite la celda unidad 7 veces por 7 que quedó en total acuerdo con los demás resultados experimentales y que es la reconstrucción en equilibrio de la superficie en estudio.

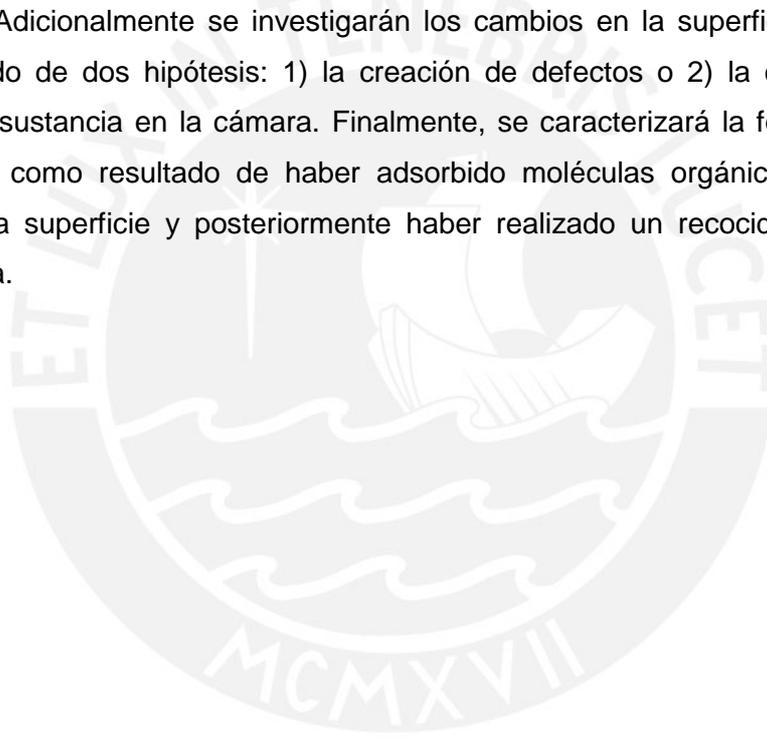
El STM consiste esencialmente en pasar una punta de metal extremadamente afilada muy cerca de la superficie en estudio a una distancia del orden de los Angstroms. La corrugación monitoreada por el movimiento vertical de la punta refleja cualitativamente la topografía de la superficie. Pero en mayor detalle, las imágenes de STM reflejan los estados electrónicos locales de la muestra ya que lo que se mide es la corriente túnel entre los átomos de la punta y la muestra.

Recientemente, el Grupo de Superficies del Centro Atómico Bariloche adquirió un microscopio de efecto túnel que permite variar la temperatura de la muestra y trabajar en un ambiente de ultra alto vacío. Estas características permiten

estudiar las superficies de distintos materiales y obtener resolución atómica. Dentro de un estudio de la adsorción de moléculas orgánicas sobre distintas superficies cristalinas limpias, la primera parte del trabajo fue estudiar la superficie limpia de los sustratos. Es por esto que en este trabajo de tesis se estudia la superficie limpia del silicio en la cara (111) en la reconstrucción  $7\times 7$  como estudio preliminar al estudio de la adsorción de moléculas orgánicas sobre dicha superficie.

Estudiaremos en detalle dicha superficie y caracterizaremos la estructura superficial del silicio en la reconstrucción  $7\times 7$ . También mediremos los estados desocupados y ocupados con lo cuál buscaremos las diferencias entre las imágenes STM de ambos casos ya que en la reconstrucción  $7\times 7$  del Si (111) los estados ocupados y desocupados se observan diferentes con el STM.

Adicionalmente se investigarán los cambios en la superficie con el tiempo partiendo de dos hipótesis: 1) la creación de defectos o 2) la contaminación de alguna sustancia en la cámara. Finalmente, se caracterizará la formación de islas de SiC como resultado de haber adsorbido moléculas orgánicas de EP-PTCDI sobre la superficie y posteriormente haber realizado un recocido de  $500^{\circ}\text{C}$  a la muestra.



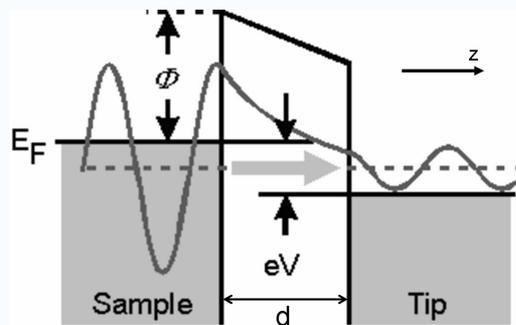
## Capítulo 2: Microscopía de efecto túnel

### Efecto túnel

En física clásica un electrón no puede penetrar ni atravesar una barrera de potencial si la energía cinética de éste,  $E_k$ , es menor que el potencial de la barrera,  $\Phi$ . En mecánica cuántica no relativista uno sí puede encontrar al electrón dentro de la barrera de potencial con una probabilidad que decae exponencialmente con la distancia recorrida. Para una barrera rectangular de altura,  $\Phi$ , y ancho,  $d$ , (Figura 1) la solución general de la función de onda del electrón en todo el espacio es:

$$\Psi(z) = \begin{cases} A \cdot e^{ikz} + B \cdot e^{-ikz} & z \leq 0 \\ C \cdot e^{\kappa z} + D \cdot e^{-\kappa z} & 0 \leq z \leq d \\ F \cdot e^{ikz} + G \cdot e^{-ikz} & z \geq d \end{cases} \quad (1)$$

donde  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$  y  $\kappa = \frac{\sqrt{2m(\Phi - E)}}{\hbar}$  y  $E$  es la energía total del estado.



**Figura 1: Esquema de transmisión de un electrón a través de una barrera cuando se aplica un potencial entre la punta y la muestra.**

En la región  $z < 0$  la solución es la suma de una onda plana incidente (A) y una onda plana reflejada (B). En la región  $0 < z < d$  la solución es una suma de una exponencial creciente (C) y otra exponencial decreciente (D). Si el electrón incide sobre la barrera por la izquierda ( $B=0$ ), el coeficiente F se anula. Entonces, el coeficiente de transmisión resulta

$$T = \left| \frac{A}{G} \right|^2 = \frac{16k^2 \kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)} \cdot e^{-2\kappa d} \quad (2)$$

El coeficiente de transmisión túnel de un electrón a través de una barrera de potencial unidimensional disminuye exponencialmente con  $e^{-2\kappa d}$  al aumentar el ancho de la barrera.

En microscopía de efecto túnel se aplica un pequeño voltaje  $V$  para que, debido al campo eléctrico, la transmisión de los electrones resulte en una corriente túnel  $I$  (Ver Figura 1). El problema es más complejo que resolver una barrera unidimensional, sin embargo, se puede aplicar un modelo fenomenológico de la corriente túnel que consiste en, primero, aproximar la altura de la barrera como el promedio de la función trabajo de la punta y la muestra:

$$\Phi = \frac{\Phi_m + \Phi_p}{2} \quad (3)$$

Si el voltaje es mucho menor que la función trabajo ( $eV \ll \Phi$ ), la longitud inversa  $\kappa$  de decaimiento de los electrones túnel se simplifica a

$$\kappa \approx \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} \quad (4)$$

Una buena aproximación para describir cualitativamente la corriente de electrones que pasan a través de una barrera túnel es:

$$I_T = G_0 \cdot e^{-2\kappa \cdot (z - z_e)} \cdot V \quad (5)$$

donde  $z$  es la distancia entre la posición del núcleo del último átomo de la punta y la posición del núcleo del átomo de la muestra más superficial,  $V$  es el voltaje aplicado y  $G_0$  es la conductancia de la unión átomo-átomo que se forma al acercar la punta a la distancia de equilibrio  $z_e$  ( $\sim 2.5 \text{ \AA}$ ). Landauer estimó teóricamente el valor de  $G_0$  obteniendo un valor universal que corresponde al cuanto de conductancia <sup>10</sup>:

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} = 77.48 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \quad (6)$$

La ecuación 5 relaciona los parámetros experimentales de corriente y voltaje con las propiedades locales de la barrera ( $\kappa$ ) y la distancia entre los átomos de la punta y de la muestra. Por ejemplo, se podría utilizar para calcular la distancia  $z - z_e$  para condiciones típicas usadas para obtener las imágenes. Si usamos los siguientes parámetros para la obtención de una imagen:  $I \sim 1 \text{ nA}$ ,  $V \sim 0.7 \text{ V}$  y  $\Phi \sim 5 \text{ eV}$  y despejamos la distancia  $z - z_e$  de la ecuación 5

$$z - z_e = -\frac{1}{2\kappa} \ln\left(\frac{I_T}{G_0 \cdot V}\right)$$

obtenemos un valor de  $z - z_e = 4.6 \text{ \AA}$  que nos daría una separación entre los átomos de la punta y de la muestra de  $7.1 \text{ \AA}$  para un  $z_e$  de  $2.5 \text{ \AA}$ .

Otra forma más completa de resolver la corriente túnel proviene del enfoque de Bardeen<sup>11</sup> que utiliza la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. La probabilidad de que un electrón en el estado  $\Psi$  con energía  $E_\Psi$  haga túnel a un estado  $\chi$  con energía  $E_\chi$  está dada por la Regla de Oro de Fermi:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \delta(E_\Psi - E_\chi). \quad (7)$$

El elemento de matriz de túnel,  $M$ , está dado por una integral de superficie en la región de la barrera entre la punta y la muestra:

$$M = \frac{\hbar}{2m} \int_{z=z_0} \left( \chi^* \frac{\partial \Psi}{\partial z} - \Psi \frac{\partial \chi^*}{\partial z} \right) dS. \quad (8)$$

Aplicando un voltaje  $V$  la corriente túnel resulta:

$$I_T(V, d) = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{|eV|} \rho_m(E_F + \varepsilon - |eV|) \rho_p(E_F + \varepsilon) |M(\varepsilon, |eV|, d)|^2 d\varepsilon. \quad (9)$$

Por lo tanto la corriente túnel está dada por una combinación de la densidad de estados local de la muestra  $\rho_M$  y la punta  $\rho_P$ , con un peso definido por el elemento de matriz de túnel  $M$ . La función delta  $\delta(E_\Psi - E_\chi)$  implica que un electrón sólo puede hacer túnel si existe un estado desocupado con la misma energía en el otro electrodo (sea la punta o la muestra) ya que no se estudia tuneleo inelástico. En el caso de un potencial negativo en la muestra, los estados ocupados de la muestra generan la corriente, mientras que en el caso de un potencial positivo, los estados desocupados de la muestra son los que contribuyen. La probabilidad de que se produzca una corriente túnel es mayor para los electrones que están más cerca al nivel de Fermi debido a que la barrera de potencial es menor.

Para facilitar el cálculo de la corriente túnel, se utiliza la aproximación de Tersoff-Hamann <sup>12</sup>. Sabemos que la corriente túnel es el resultado de la convolución de la densidad de estados de la muestra,  $\rho_m$ , con la densidad de estados de la punta,  $\rho_p$  y con la probabilidad de túnel. Por lo tanto, para obtener una simulación rigurosa de imágenes STM es necesario conocer los estados electrónicos tanto de la muestra como de la punta. Sin embargo, esta situación ideal es muy difícil de alcanzar en la práctica ya que no se pueden controlar experimentalmente las características de la punta porque no se puede controlar la forma de la estructura atómica de la misma y por ende, no se conoce su estructura electrónica. Y también porque durante un experimento de STM ocurren procesos de adsorción y desorción de átomos y moléculas de la punta.

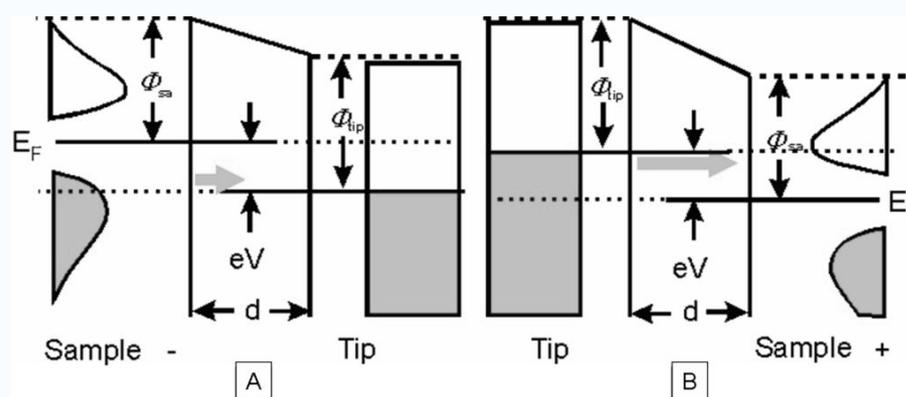
Para evitar este problema y describir cualitativamente las imágenes obtenidas del STM, J. Tersoff y D.R. Hamann <sup>12</sup> propusieron describir los estados electrónicos de la punta mediante una onda esférica de radio  $R$  <sup>13</sup>. En esta aproximación, la corriente túnel para todo  $V$  es proporcional sólo a la densidad de estados electrónicos locales de la muestra:

$$I_T(V, d) \propto \int_0^{|eV|} \rho_m(E_F + \varepsilon, \vec{R}) d\varepsilon. \quad (10)$$

Notemos que la densidad de la ecuación es la densidad de estados local de la muestra pero evaluada en la posición que ocuparía la punta. Para aproximarnos a un modelo más realista debemos tomar las funciones de onda de la punta de las ondas. La posición  $R$  debe interpretarse como el centro de curvatura efectivo de la punta, es decir, el origen de la onda-s que mejor se aproxima a las funciones de onda de m punta.

## Microscopio de efecto túnel

Desde su invención en 1982 por Binnig, Rohrer, Gerber y Weibel<sup>7, 8</sup> en los laboratorios de IBM, el microscopio de efecto túnel (STM) ha sido reconocido como una herramienta muy importante en el estudio de superficies. Tanto así que Binnig y Röhrer sus inventores fueron merecedores del premio Nóbel en 1986. El STM hace posible observar el arreglo individual de átomos en espacio real e investigar propiedades físicas y químicas relacionadas al comportamiento de los electrones de la superficie. En el panel de la izquierda de la Figura 3 se muestra un esquema del mecanismo de un microscopio de efecto túnel. Acercando la punta a la muestra a una distancia menor que 1nm y aplicando una diferencia de potencial,  $V$ , entre ambas, el solapamiento de las funciones de onda permite el tuneleo cuántico, y una corriente eléctrica podrá atravesar el gap entre ambos pozos. La intensidad de la corriente túnel es una medida del solapamiento de las funciones de onda y es proporcional a la  $\exp(-A\Phi^{1/2}d)$ , donde  $d$  es la separación entre la punta y la muestra. Usualmente, la punta es escaneada a lo largo de la superficie a un voltaje fijo y un mecanismo de retroalimentación 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.



**Figura 2: Esquema de transmisión túnel para estados ocupados (A) y desocupados de la muestra (B).**

Como comentamos anteriormente, dependiendo de la polaridad del potencial aplicado, los electrones podrían pasar desde la punta a la superficie (o

viceversa) (Figura 2) por lo que mediremos estados desocupados y ocupados de la muestra, respectivamente. Generando así imágenes o mapeos en los cuales solo contribuyan electrones en alguno de dichos estados electrónicos.

En materiales conductores donde no existe una diferencia fuerte 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 como se verá en los capítulos siguientes.

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 gap de energía propio de estos materiales. Sólo en el caso de materiales aislantes muy delgados (pocas monocapas) crecidos en superficies conductoras o semiconductoras se han podido tomar imágenes aplicando potenciales muy grandes <sup>14</sup>.

Los STMs de alta calidad pueden llegar a una resolución suficiente de mostrar átomos individuales y proveer un perfil tridimensional de la superficie que es muy útil para caracterizar la rugosidad de la superficie, observar defectos en la superficie, determinar el tamaño y conformación de átomos o moléculas en la superficie y las orientaciones de adsorbatos respecto del sustrato como veremos en el estudio de la presente tesis. El STM también se puede usar para manipular átomos individuales o crear iones al sacar o agregar electrones individuales de átomos o moléculas.

### ***Modo: corriente constante o topográfico***

El modo de operación “corriente constante o topográfico” implica trabajar con una corriente túnel constante que se logra mediante un loop 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 3). Una imagen de tipo 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 mediante el STM no se podría interpretar directamente como una imagen topográfica de la superficie sino como la contribución de la topografía y de los estados electrónicos.

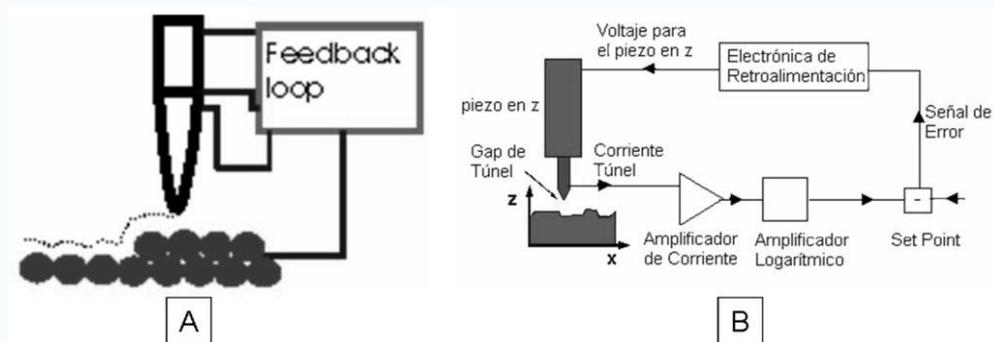


Figura 3: A) Modo corriente constante para una superficie con densidad de estados homogéneos. B) Circuito del lazo de retroalimentación.

### Modo: altura constante

En este modo de operación, la posición vertical de la punta respecto de la muestra no cambia. Lo que se mide es la variación de la corriente túnel en función de la posición lateral (Figura 4). Este modo es apropiado sólo para superficies atómicamente planas, sino la punta, al pasar por una prominencia en la superficie, se rompería. La ventaja de esta técnica sería poder hacer barridos más rápidos ya que no se encuentra el sistema de retroalimentación activo.

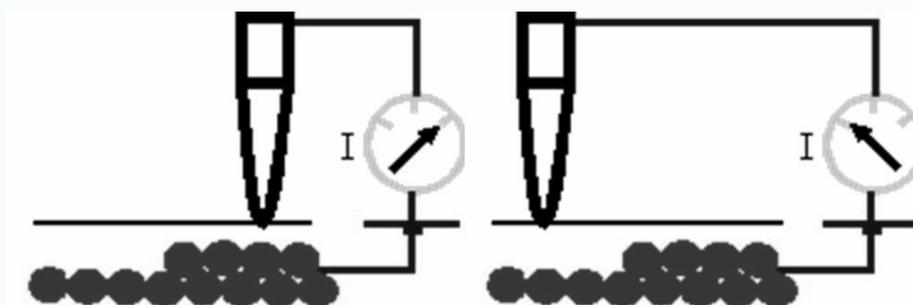
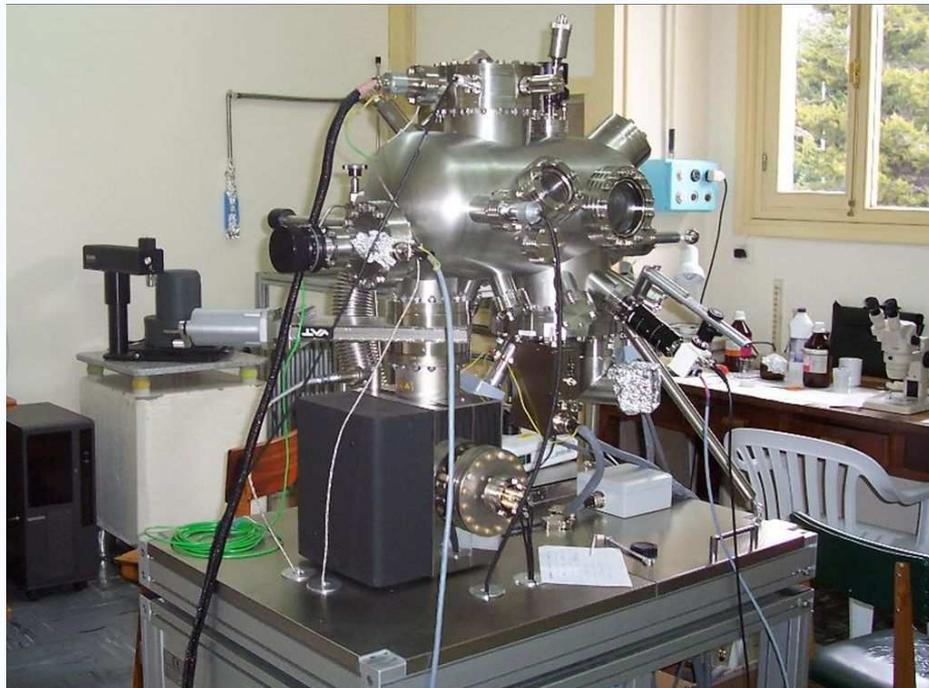


Figura 4: Modo altura constante.

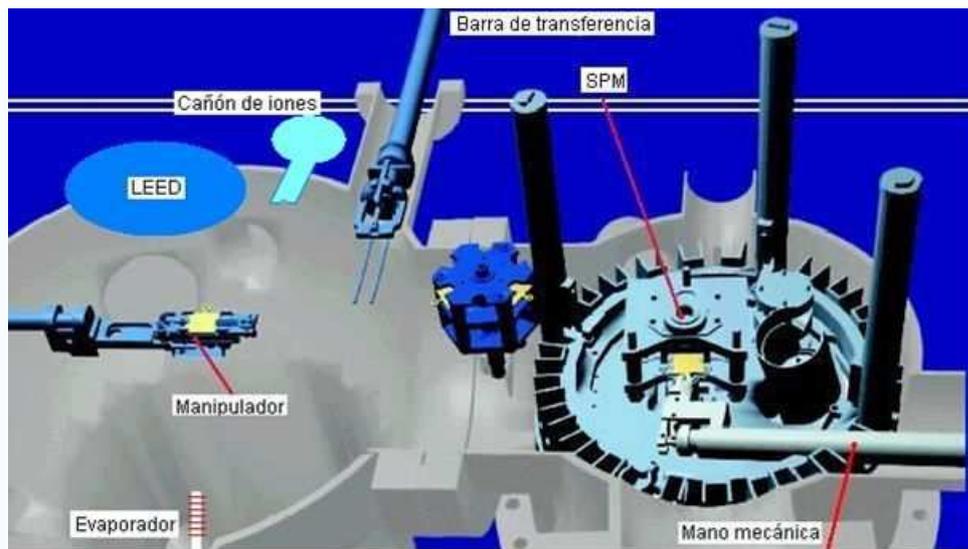
## Capítulo 3: Método Experimental

### *Características del microscopio de efecto túnel*

El microscopio que se utilizó a lo largo de todas las mediciones fue un microscopio Omicron VT AFM 25 DRH<sup>15</sup>, de ultra alto vacío (UHV) variable en temperatura instalado en los laboratorios del Grupo de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche. Las características principales de este microscopio son que permite tomar imágenes como microscopio de fuerza atómica (AFM) contacto/no contacto, o como STM. Todos estos modos pueden ser usados en UHV o a presión atmosférica y también para distintas temperaturas de la muestra desde 25 a 1500K dependiendo del tipo de muestras en el lugar de adquisición de imágenes. En la misma cámara de UHV se cuenta con facilidades para la preparación y caracterización *in situ* de muestras. La limpieza se puede realizar mediante sputtering con un cañón de Ar, el recocido se hace en un manipulador que permite calentar la muestra hasta 1500K y la caracterización del orden superficial mediante la técnica de difracción de electrones lentos (LEED).



**Figura 5: Foto del microscopio VT AFM 25 DRH marca Omicron instalado en el laboratorio del Grupo de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche.**



**Figura 6: Esquema del interior de la cámara de análisis.**

La Figura 5 muestra una foto del microscopio y la Figura 6 muestra un esquema del interior de la cámara. A la izquierda de la Figura 6 se muestra el manipulador, alojado en la región de preparación y caracterización de muestras. El manipulador puede rotar entorno de su eje en todo el rango ( $360^\circ$ ) permitiendo exponer a la muestra al LEED que está encima del manipulador, al cañón de limpieza y a diferentes evaporadores. En la parte inferior izquierda se ve uno de los evaporadores (una celda Knudsen) utilizado para estudiar la adsorción de moléculas orgánicas en superficies. Al costado del LEED se encuentra el cañón de iones que se utiliza para hacer sputtering. En el centro de la figura está la barra de transferencia, que es con la cual se introducen las muestras y tiene una configuración que permite un vacío diferencial que baja hasta  $10^{-7}$  Torr evitando que la cámara principal pierda el vacío en su totalidad cada vez que hay que introducir o sacar puntas y/o muestras. La parte central que parece un cilindro hexagonal es el estacionamiento de los portamuestras y portapuntas donde pueden permanecer 6 en total. En la parte derecha de la figura está el cabezal del microscopio que permite ambos modos: AFM c/nc y STM. La barra que sale de la figura por el extremo inferior derecho es la mano mecánica que permite la movilidad de los portamuestra o portapunta de un lugar a otro. La Figura 7 muestra una foto de la muestra de silicio en el manipulador durante el proceso de preparación de la superficie para obtener la reconstrucción  $7 \times 7$ .



**Figura 7: Foto del interior de la cámara donde se muestra al manipulador con la muestra de Si, el evaporador de las moléculas y la mano mecánica.**

### ***Adquisición de imágenes***

La adquisición de imágenes se realizó mediante el programa Matrix versión 1.4 de la empresa Omicron <sup>15</sup>. Este programa genera distintas salidas de datos comenzando el barrido en la superficie desde la parte inferior de la imagen y va completando línea por línea hasta llegar a la parte superior. Esto genera un primer conjunto de datos/imágenes pero la adquisición no termina sino hasta que se completa un segundo barrido continuando desde la parte superior de la imagen y terminando finalmente en la parte inferior de la misma. De esta forma, se pueden obtener distintos archivos correspondientes a una imagen topográfica de STM: los que miden la altura,  $z$ , del piezoeléctrico de subida (hacia delante y hacia atrás) y de bajada (hacia delante y hacia atrás), y los que miden la corriente túnel,  $I_t$ , de subida (hacia delante y hacia atrás) y de bajada (hacia delante y hacia atrás).

La Figura 8 muestra la consola de trabajo del programa Matrix en el modo STM. Antes de empezar a trabajar se deben indicar algunos parámetros que definen la velocidad de barrido, las dimensiones de la imagen y el modo de operación (altura o corriente constante). Para determinar la velocidad de barrido debemos definir la cantidad de puntos en el eje  $x$  de la imagen, la cantidad de líneas en el eje  $y$ , y el tiempo de sondeo en cada punto. El modo de operación se define con la activación de la retroalimentación. Si se activa la retroalimentación y se pone una ganancia diferente de cero entonces el modo de operación es de corriente constante y si se apaga la retroalimentación o se pone ganancia cero el modo de operación es de altura constante. Si se trabaja en el modo corriente

constante, se debe definir una corriente base y activar el circuito de retroalimentación del piezoeléctrico en z para mantener la posición de la punta a una distancia tal que dé siempre esa corriente base.

Otro parámetro importante es el potencial del gap o comúnmente llamado potencial de bias,  $V$ , que regula tanto la corriente de túnel como la altura. Además dependiendo de la polaridad de este potencial, mediremos los estados electrónicos ocupados o desocupados de la muestra como se indicó en párrafos anteriores. Según cada microscopio, el potencial de bias puede ser aplicado a la muestra o a la punta. Si se aplica el voltaje a la muestra, y este voltaje es negativo, entonces lo que veremos será una imagen STM de la densidad de estados electrónicos ocupados de la superficie ya que estaríamos sacando electrones de la muestra. Si le aplicamos un voltaje positivo a la muestra, veremos los estados electrónicos desocupados ya que estaremos poblando los estados de la muestra con electrones de la punta. En nuestro microscopio el sistema experimental aplica el voltaje a la punta dejando la muestra al potencial de tierra, pero en el programa se indica el valor del potencial con su polaridad referida a la muestra. Esta última convención es la que usaremos a lo largo de la tesis.

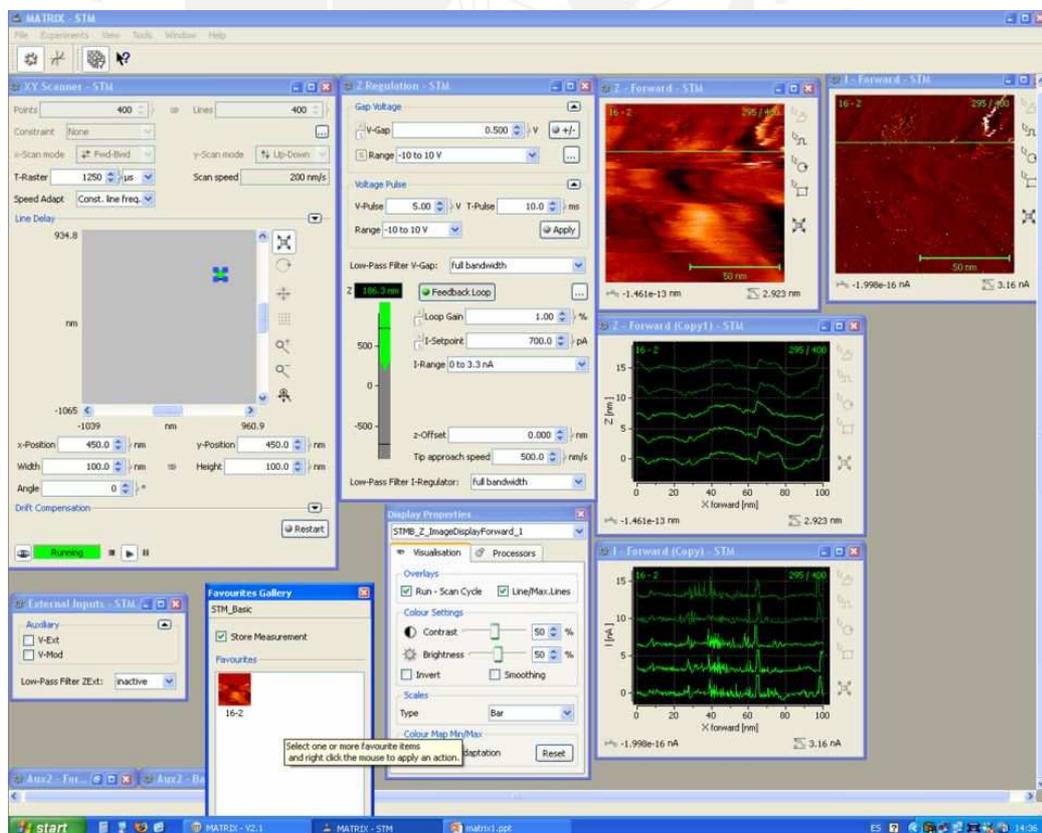


Figura 8: Consola de trabajo del programa Matrix.

## ***Procesamiento de imágenes***

El programa usado para el procesamiento de imágenes fue el Scanning Probe Image Processor Versión 4.4.3.0 de Image Metrology<sup>16</sup> (SPIP). Al importar una imagen de Matrix al SPIP lo primero que se hace es filtrar la imagen para restar un fondo a la imagen que por lo general es la inclinación de la muestra respecto del plano de barrido propio de la adquisición. Hay muchos filtros que se pueden usar: los de corrección global, los de línea o usar transformadas de Fourier.

Los filtros de corrección global son algoritmos que restan ajustes de toda la imagen a la imagen global inicial. Se usó el ajuste polinomial que corrige a la imagen basándose en el ajuste de Cuadrados Mínimos de toda la imagen. También se utiliza el ajuste de promedio de perfil cuando la imagen contiene muchos píxeles. En este caso, el número de operaciones es muy grande y se reduce basándose en el ajuste del plano en el perfil de los promedios de  $x$  e  $y$ .

Pequeñas corrugaciones en la superficie pueden estar dominadas por vibraciones en el sistema de escaneo, esto crea escalones observables entre líneas de escaneo. Contaminación de la punta provocaría que las líneas de escaneo estén en distintos niveles. En estos casos, la imagen puede corregirse al nivelar las líneas de escaneo individuales a los niveles más probables. El método de ajuste de línea sustrae una función polinomial de cada línea de barrido individual. Hay que tener cuidado al aplicar esta corrección porque se puede perder información de las corrugaciones reales perpendiculares a las líneas de escaneo.

El filtro de Fourier se usa para reducir el ruido y otros elementos no deseados, para realzar visualmente algunas estructuras y también, para limitar el rango de detección de la celda unidad. El filtrado en el dominio de frecuencias incluye técnicas que están basadas en la modificación de la transformada de Fourier de la imagen. Los filtros paso bajo atenúan o eliminan los componentes de alta frecuencia en el dominio de Fourier, mientras dejan las bajas frecuencias sin alterar. Las altas frecuencias son características de bordes, curvas y otros detalles en la imagen, así el efecto de un filtro paso bajo es el de difuminar la imagen. De igual forma, los filtros paso alto, atenúan o eliminan las bajas frecuencias. Éstas son las responsables de las pequeñas variaciones de las características de una imagen, tal como pueden ser el contraste global y la intensidad media. El resultado final de un filtro paso alto es la reducción de estas características, y la correspondiente aparición de bordes y otros detalles de curvas y objetos.

Para medir longitudes y alturas en las imágenes de STM tenemos la opción de hacer perfiles de línea a lo largo de la imagen. Es decir, dibujar la altura de la imagen a lo largo de la línea elegida (distancia entre átomos o estructura). Esta es una herramienta muy importante para hacer un análisis cuantitativo de las dimensiones de las imágenes. Podemos obtener las alturas de los escalones en las superficies, también las dimensiones de las celdas unidad. Las dimensiones de las imágenes de STM se calibran usando valores conocidos para las dimensiones de la celda unidad de grafito HOPG, Al, Ag, Au o Cu. La diferencia entre las dimensiones obtenidas de la literatura y las que se miden en nuestro equipo se utiliza para calibrar el mismo.

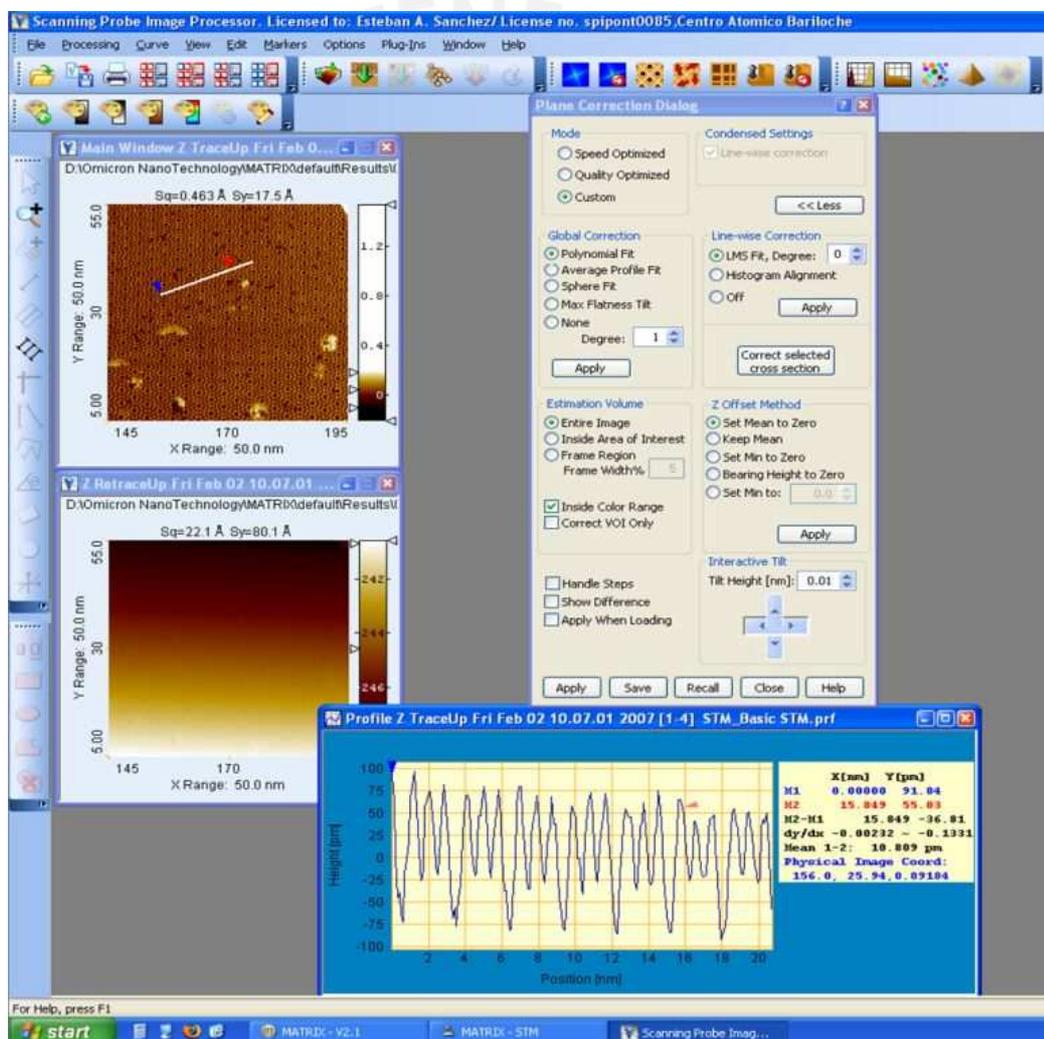


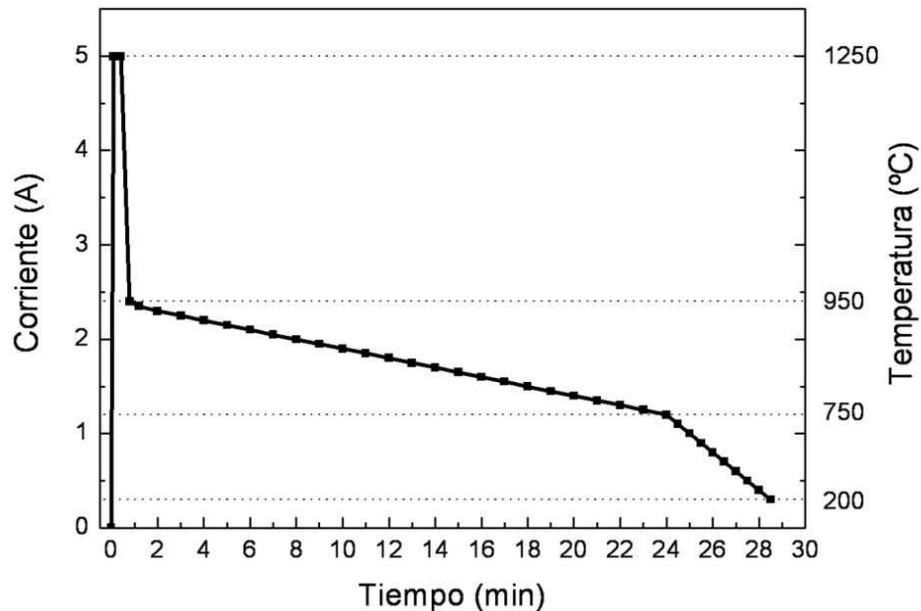
Figura 9: Consola de trabajo del programa SPIP.

## ***Preparación de la superficie limpia de Si (111) en la reconstrucción 7×7***

Nos interesa preparar al Si (111) en su reconstrucción 7×7 por muchas razones, en especial, porque nos otorga una visión muy clara de la estructura superficial ya que los átomos de la primera capa de la superficie están separados entre ellos  $\sim 7\text{Å}$ . El proceso de preparación de la muestra <sup>17, 18, 19</sup>, consiste en seguir los siguientes pasos:

1. Primero la muestra de Si (111) se corta en una tira rectangular de aproximadamente 10.3mm de largo, 2.1mm de ancho y 0.7mm de espesor.
2. Luego se monta en un portamuestra del tipo de calentamiento directo tal como se muestra en la Figura 12A.
3. Introducimos la muestra de Si (111) a la cámara de UHV y se espera hasta llegar a un vacío del orden de los  $10^{-10}$ Torr antes de empezar el calentamiento.
4. Dejamos desgasar la muestra en su portamuestra hasta llegar a los 500°C en calentamiento resistivo. Éste consiste en calentar el manipulador de preparación de muestras (Figura 12A) usando el calefactor instalado en él. Este proceso se hace lentamente ya que la presión no debe pasar los  $10^{-9}$ Torr.
5. Luego se pasa el calentamiento de la muestra al modo denominado directo, es decir, calentando la misma al hacer pasar una corriente a través de ella. Se calienta la muestra rápidamente hasta llegar a 1250°C (manteniendo una presión no mayor de  $5 \times 10^{-9}$ Torr), se mantiene a esa temperatura por 10 segundos (30 segundos como máximo) y luego se baja rápidamente a aproximadamente a 950°C. A 1250°C las capas de óxido se desorben y a 950°C la muestra está por encima de la temperatura de la transición de fase 7×7 (837°C). Las temperaturas las obtenemos a través de observar el color de la muestra de silicio y compararla con el filamento de un pirómetro llevada a una temperatura en que los colores coincidan. Para lograr grandes dominios en esta reconstrucción se debe disminuir muy lentamente la temperatura (8°C/min) al pasar por la temperatura de la transición de fase y luego más rápido (100°C/min) hasta llegar a temperatura ambiente. Este proceso se repite tres veces cada vez que se empieza a medir. La Figura 10 muestra una gráfica de la corriente aplicada a la muestra de silicio versus tiempo correspondiente a los flashes realizados y en el eje derecho muestra

la temperatura correspondiente a la corriente aplicada medida mediante un pirómetro.



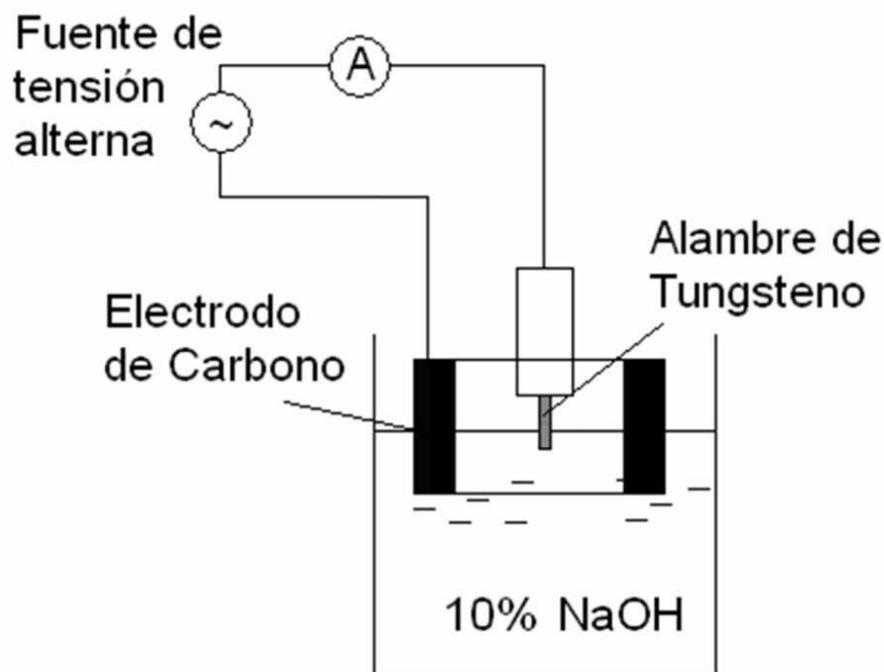
**Figura 10: Dependencia de la corriente de calefacción que circula por la muestra de Si vs. el tiempo para los flashes de limpieza para la preparación de la reconstrucción 7x7.**

6. Luego de hacer los tres flashes del proceso anterior y obtener la reconstrucción 7x7, se deja enfriar la muestra por aproximadamente 1 hora para disminuir la deriva térmica en las imágenes del STM.
7. Uso del crióstato: Una forma que nos permite el equipo VT AFM DRH de Omicron, es estabilizar más rápido la temperatura de la muestra mediante un crióstato de nitrógeno líquido de flujo continuo. En este caso se pone a regular el crióstato a la temperatura de trabajo (típicamente temperatura ambiente) y una vez que la muestra ha sido preparada de la instala en el STM y se conecta el cabezal de enfriamiento.

### ***Fabricación de una punta***

La punta es una componente crucial en la microscopía de efecto túnel. La geometría y el elemento con el que se realiza la punta influyen en las mediciones

topográficas. Las mejores imágenes se obtienen cuando la punta termina en un sólo átomo. Parte del trabajo fue la fabricación de puntas de Tungsteno mediante el proceso de etching electroquímico (ver Figura 11). Este proceso consiste en usar una solución de 10% de hidróxido de sodio (NaOH), introducir entre 1 y 3mm de alambre de tungsteno y mediante un circuito eléctrico hacer circular una corriente a través del alambre. Los parámetros que se deben controlar para crear la punta son el voltaje, la corriente de corte y la distancia de inmersión. Para la fabricación de las puntas usamos una fuente de voltaje AC de  $\sim 8.5V$ , una corriente de corte de 0.25A y una distancia de inmersión de 1mm. Con estos parámetros, el borde del alambre formará una punta tipo cono.



**Figura 11: Dibujo esquemático de un aparato de etching electroquímico para las puntas de STM.**

Luego de tener una punta, debemos verificar que la forma esté bien y que no tenga una doble punta ni que termine cuadrada. Esto se puede hacer mediante un microscopio óptico. Cuando consideramos que la punta a escala microscópica es adecuada se la instala en el portapunta del microscopio y se la introduce rápidamente en el sistema UHV para minimizar la formación de óxido sobre ella (ver Figura 12). En el caso que sea necesario remover el óxido o asegurar la conductividad eléctrica de la punta se puede hacer básicamente dos cosas,

limpiarla por sputtering de Argón en la cámara UHV o estrellar controladamente la punta contra la superficie de la muestra, este último recurso puede hacer que un átomo se pegue en el borde de la punta y así se tendría una punta que termine en un átomo.

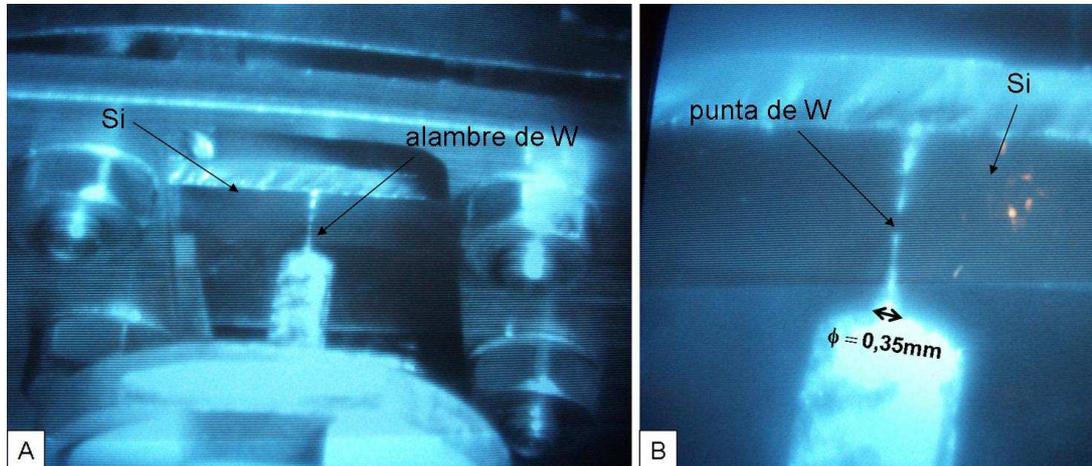


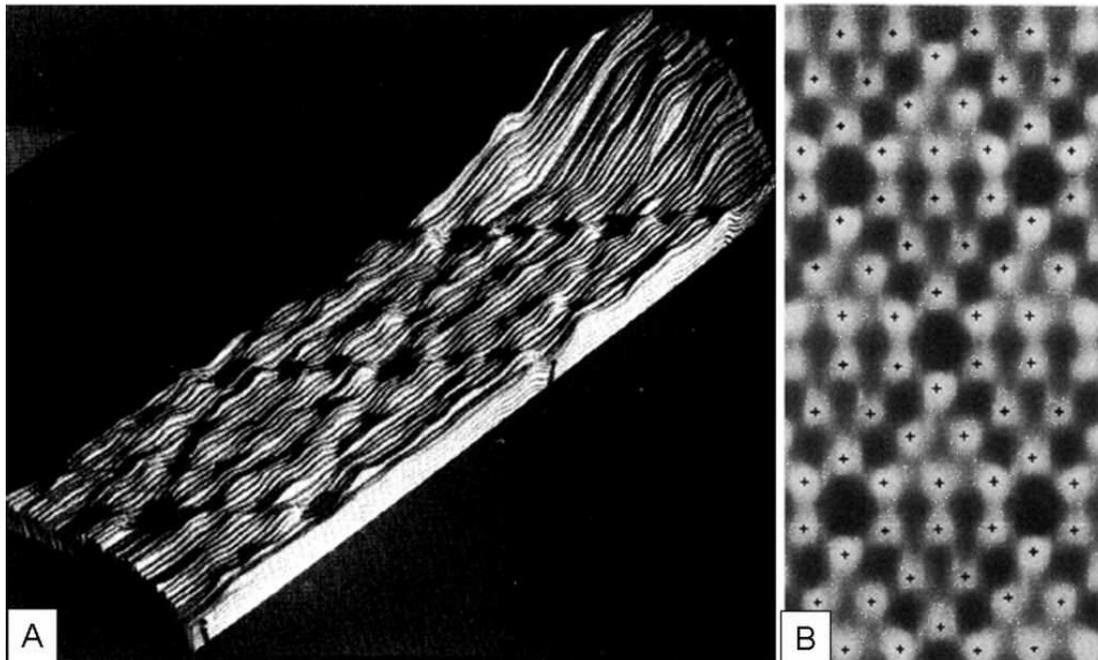
Figura 12: A) Foto de la punta de tungsteno reflejada en la superficie de silicio. B) Zoom de la parte A.

## Capítulo 4: Resultados

### *Superficie de Si (111) en la reconstrucción 7×7*

El silicio es el material más empleado en la industria de los semiconductores, tiene un gap de energía de 1.17eV y la estructura cristalina de diamante. La primera imagen de STM fue de una superficie de Si (111) en su reconstrucción 7×7<sup>20</sup> en 1983 (Figura 13). Una de las propiedades de los semiconductores es que sus superficies limpias se “reconstruyen”, donde la periodicidad fundamental de la estructura tomada por los átomos de la superficie es diferente a la de los átomos del bulk. Este proceso ocurre gracias a la naturaleza covalente de sus enlaces; si los átomos de la superficie terminasen en la configuración del bulk, quedarían muchos enlaces no saturados debido a la ausencia de átomos vecinos en uno de los lados que resultan en una energía libre muy grande. Para reducir esta energía los átomos de la superficie se reordenan para disminuir la densidad de enlaces no saturados. Un enlace no saturado (dangling bond, DB) es un enlace covalente roto. Los DBs son hallados en la mayoría de superficies semiconductoras ya que les falta una capa de átomos sobre ellas. Éstos no constituyen necesariamente la configuración de menor energía y es por eso que las superficies tienden a reconstruirse o a adsorber átomos o moléculas para reducir la energía superficial. El Si (111) tiene 49 DBs por celda unidad superficial pero cuando se reconstruye en su estructura 7×7, éstas se reducen a 19 DBs, con lo cual se reduce la energía de la superficie y convierte a la reconstrucción 7×7 en la reconstrucción de menor energía, es decir, la más estable para esta superficie. La terminología “m×n” se refiere a los índices de Miller en dos dimensiones para describir la celda unidad de la superficie en términos de los vectores de la red del bulk. Es decir, que la periodicidad de la nueva estructura es 7 veces más grande en ambas direcciones superficiales que la de del bulk.

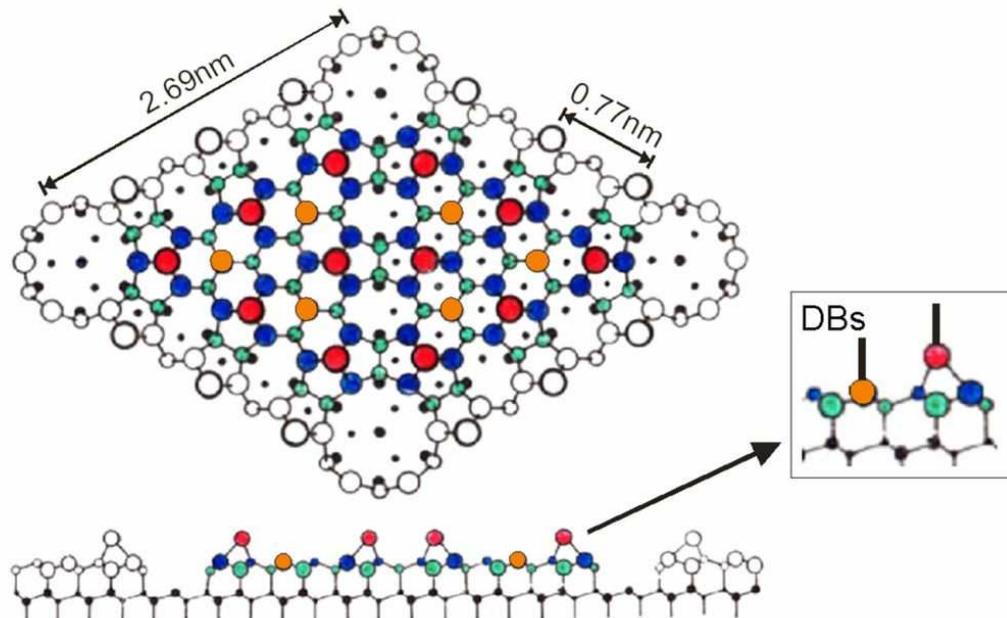
La reconstrucción 7×7 de la superficie de silicio en la cara (111) fue uno de los problemas más estudiados en la década de los 80. Sin embargo, se descubrió en 1959 cuando se observó el patrón de difracción de LEED por Schlier y Farnsworth<sup>21</sup>. Ahora se podría decir que está totalmente entendida gracias a la combinación del invento del STM de Binnig y Rohrer<sup>7</sup> en 1982 y al modelo “dimer adatom stacking-fault” (DAS), presentado por Takayanagi y Tanishiro<sup>9</sup> en 1985.



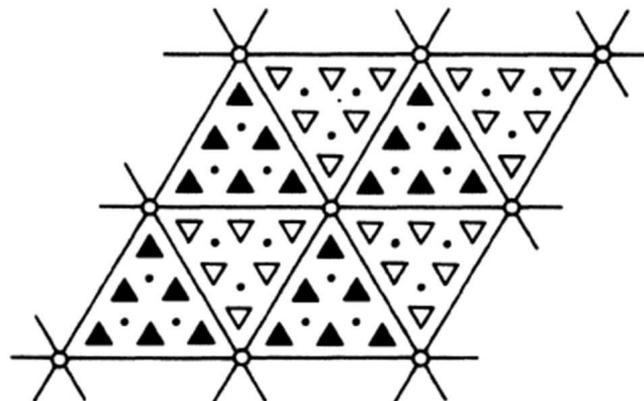
**Figura 13: A) Primera imagen STM de Si (111) 7x7 obtenida por Binnig et al. en 1983. B) Resolución atómica de la reconstrucción 7x7 de la superficie de Si (111).**

A partir de esta imagen, Takayanagi y Tanishiro<sup>9</sup> hicieron un modelo de paredes y dominios que reproducía la reconstrucción 7x7 en su totalidad. La Figura 14 muestra una vista esquemática de la estructura DAS en la simetría 7x7. Una propiedad del modelo DAS es que involucra el rearrreglo de los átomos de la superficie así como también de los átomos de la capa previa a la superficie. Los círculos blancos de la Figura 13 representan átomos de Si, las partes oscuras tienen menos altura. Los átomos de silicio que se observan son los 12 átomos más superficiales, llamados adatoms, de la estructura DAS. Cada uno está ligado a tres átomos en la capa anterior a la superficie. Se trata de dos triángulos distintivos con 6 adatoms en cada uno y en cuyos vértices tienen huecos. La simetría local de  $\sqrt{3}$  a lo largo de la diagonal más corta es acomodada incorporando una falla parcial de apilamiento en la capa anterior a la superficial. La presencia de esta falla también da cuenta de la apariencia asimétrica de las dos mitades de la celda unidad en las imágenes de STM porque la parte aparentemente más alta incorpora la falla de apilamiento. Uno de los triángulos es llamado “fallado” y el otro, “no-fallado” (Figura 15). En el triángulo “fallado” los restatoms caen justo encima de los átomos del bulk, mientras que en la parte “no-fallada” los átomos del bulk caen entre los restatoms y

por ende, esta mitad va a ser más brillante debido a la mayor densidad electrónica de los átomos visibles por la punta.



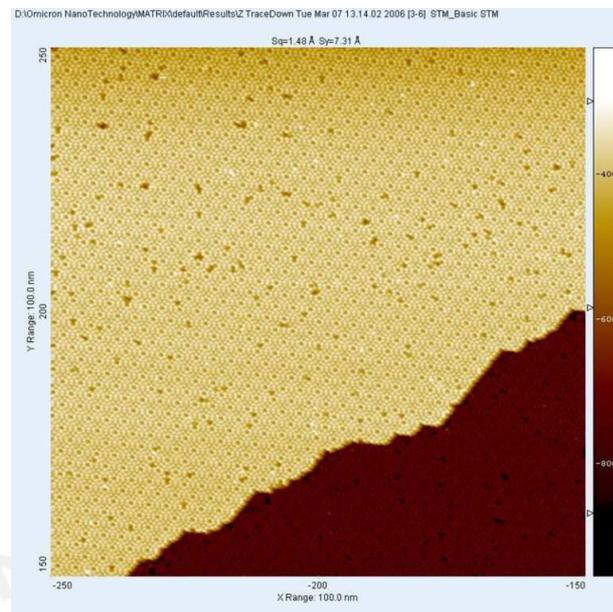
**Figura 14:** Esquema de la estructura atómica del Si (111) 7×7. Los átomos rojos son los adatoms y los átomos naranja son los restatoms.



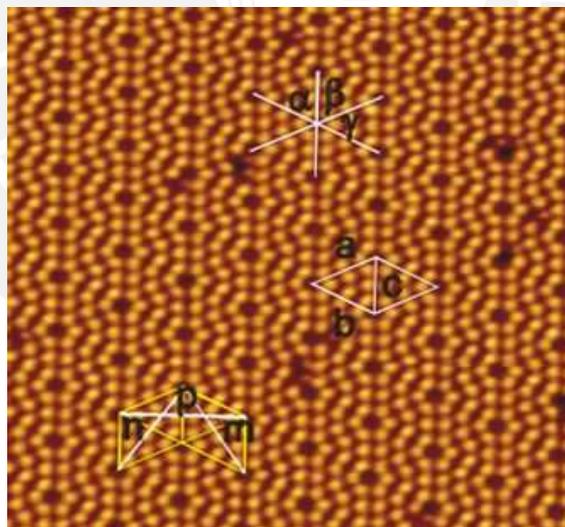
**Figura 15:** Configuración de paredes y dominios para la reconstrucción 7×7. Los triángulos abiertos y cerrados corresponden a clusters de adatoms de tipo “fallado” y “no-fallado”, respectivamente y los puntos representan restatoms. Las líneas representan las paredes. Los círculos abiertos representan vacancias.

La Figura 16 muestra una imagen de STM de los estados desocupados de la superficie preparada de Si (111) en la reconstrucción 7×7. Se llega a observar

también un escalón propio del Si. La imagen se obtuvo aplicando un potencial de 1V a la muestra y una corriente túnel de 0.7nA y tiene un área de  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ .



**Figura 16: Imagen de STM de una superficie limpia de Si (111)  $7 \times 7$  ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $V=1\text{V}$ ,  $I=0.7\text{nA}$ ).**



**Figura 17: Imagen STM de la superficie de Si para estados desocupados ( $24 \times 22.5 \text{ nm}^2$ ,  $V=1\text{V}$ ,  $I=0.05\text{nA}$ ). Parámetros estructurales de la estructura del Si (111) en la reconstrucción  $7 \times 7$ .**

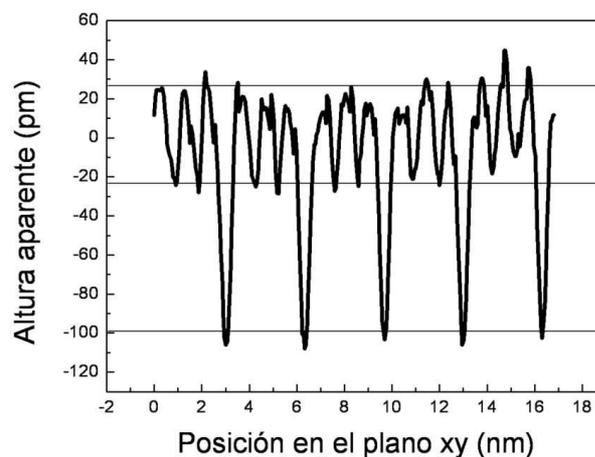
En la Figura 17 se muestra una imagen ampliada de los estados desocupados de la superficie de silicio. De esta imagen se obtuvieron las siguientes dimensiones para la celda unidad  $7 \times 7$  (ver Tabla 1).

	Este trabajo	Valores reales		Este trabajo	Valores reales		Este trabajo	Valores reales
a	2.92nm	2.69nm	m	3.80nm	4.66nm	$\alpha$	66.6°	60°
b	2.89nm	2.69nm	n	3.84nm	4.66nm	$\beta$	65.3°	60°
c	2.37nm	2.69nm	p	4.69nm	4.66nm	$\gamma$	48.1°	60°

**Tabla 1: Dimensiones de la celda unidad 7x7.**

Nuestros resultados experimentales se presentan en la Tabla 1 y comparándolos con los valores esperados (también presentados en la Tabla 1), podemos ver que la imagen está comprimida en el eje y en 11.9% y estirada en el eje x en 0.6%. La compresión en y es esperable ya que como el escaneo rápido se hace en la dirección x, entonces el paso en y que es más lento, puede estar más afectado por el drift térmico.

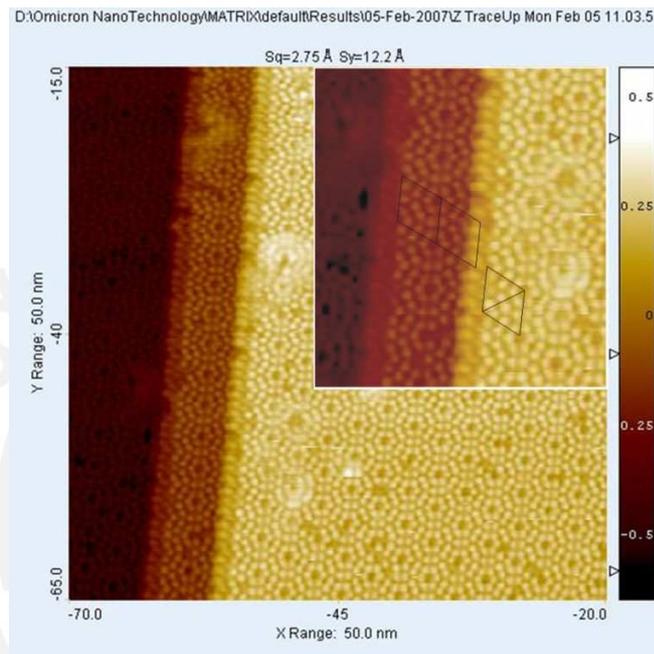
Como el método de preparación de la muestra consiste en calentar al silicio hasta 1250°C esto produce una expansión térmica de la muestra y esto genera un drift térmico en las imágenes de STM que podemos observar en la mayoría de las imágenes obtenidas. Una forma de mejorar la diferencia observada en la dirección y sería estabilizar mejor la temperatura de la muestra, o bien, compensando el drift de la imagen por la opción que tiene el programa de adquisición. Una vez compensados los drifts, el desplazamiento en la dirección x e y (imagen 2D) puede ser calibrada usando los parámetros conocidos de la superficie 7x7.



**Figura 18: Corrugación de la superficie de Si (111) 7x7.**

En la Figura 18 se muestra el perfil de altura de la superficie de Si que se indica en la Figura 17 (líneas que indican los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Se observa que la

corrugación de las terrazas de silicio es de 150pm que es grande en comparación con metales como la plata ~10pm. Esto se debe a que en los semiconductores la concentración de carga superficial es mucho mayor que en los metales debido a los enlaces no saturados de los átomos de la superficie. Por el contrario en los metales la carga está deslocalizada en la superficie y puesto que lo que se mide con el microscopio es la densidad electrónica local, esto implicaría una corrugación pequeña en el caso de los metales y grande en el caso de los semiconductores.

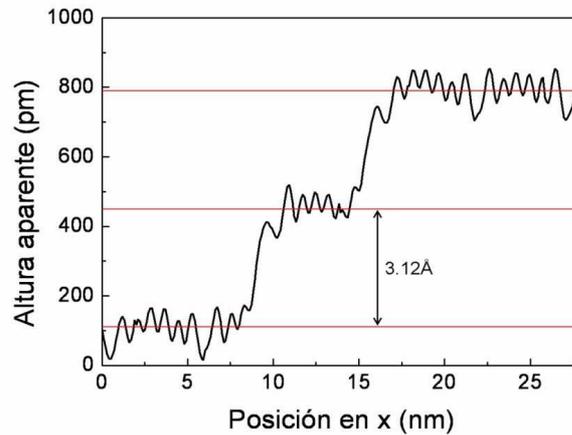


**Figura 19: Escalones (50x50nm<sup>2</sup>, V=2V, I=0.1nA). Inset: Zoom del escalón.**

Para calibrar la altura de los escalones en el Si (111) 7x7 tenemos que recurrir a una altura conocida y estable ya que las superficies de semiconductores se reconstruyen y no es muy confiable basarse en las alturas de sus escalones. Para esto, medimos la altura de un escalón en un metal como la Ag y luego la del Si. El escalón de Ag tiene una altura real de 2.36Å y las mediciones de nuestras imágenes de STM dan una altura de 2.57Å. Esto nos dice que el STM da un valor mayor en alturas que el real, en un 8.9%. La altura esperada de los escalones de Si (111) 7x7 es de 3.13Å, en nuestro trabajo obtuvimos una altura experimental de 3.40Å (Figura 20). Corrigiendo la altura obtenida por nuestro microscopio con el factor de 8.9% para la Ag, la altura de los escalones del Si (111) 7x7 nos da 3.12Å.

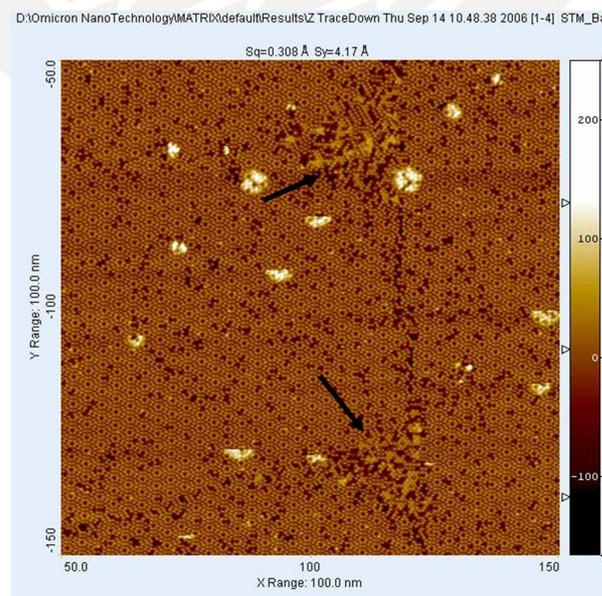
La formación de escalones en este tipo de silicio tiene la característica de terminar en el borde con una celda unidad 7x7. Becker et al.<sup>22</sup> determinaron que una terraza entre escalones paralelos de esta estructura debe tener el ancho de un

número entero de celdas unidad  $7 \times 7$ . En la Figura 19 se observan dos escalones seguidos, uno de ellos, de sólo una celda unidad de ancho. En el borde del escalón superior (el de color amarillento) se observa que este borde está hecho de la mitad de un hexágono hueco.



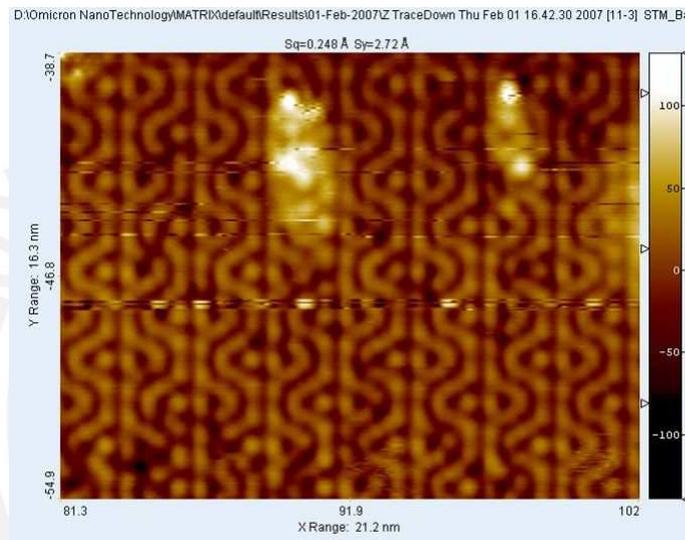
**Figura 20: Perfil de alturas para un escalón doble de Si (111).**

En la Figura 21 se muestra una imagen de la superficie de silicio con un defecto atravesándola. La mayor parte de la imagen cuenta con la reconstrucción  $7 \times 7$  ordenada y con pocos defectos. Sin embargo, se puede ver que los defectos aparecen como dos triángulos de 20nm de longitud unidos por una fila de defectos.



**Figura 21: Imagen STM de la superficie de Si (111) con defectos señalados por flechas ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $V=1\text{V}$ ,  $I=0.7\text{nA}$ ).**

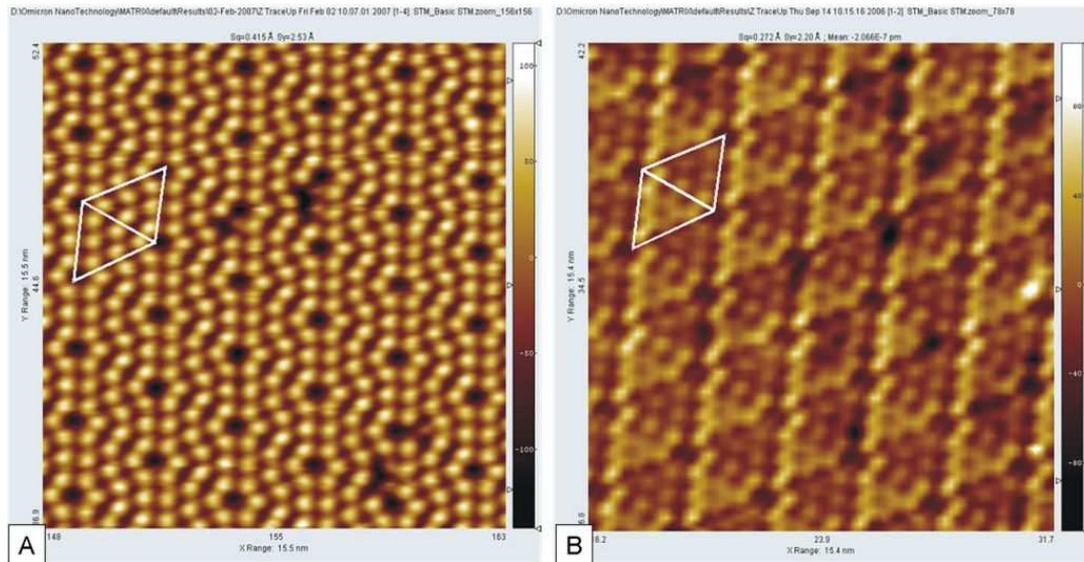
La Figura 22 muestra una imagen muy curiosa de la reconstrucción 7×7 del Si (111), esta forma de la imagen puede deberse a que la punta tenga adsorbida alguna contaminación y que esto deforme la imagen real o que la superficie no esté bien reconstruida, es decir, que la preparación de la muestra no haya sido muy eficaz y no se puedan distinguir los átomos. Sin embargo, preferimos la primera explicación de que la punta no esté muy limpia y deforma la imagen ya que en imágenes sucesivas con la misma preparación si se puede observar resolución atómica de la reconstrucción 7×7 del Si (111).



**Figura 22: Imagen STM de superficie Si (111) donde se observa una estructura extraña ( $21.2 \times 16.3 \text{ nm}^2$ ,  $V=1\text{V}$ ,  $I=0.7\text{nA}$ ).**

### ***Diferencias en las imágenes de STM debido a la polaridad del voltaje aplicado***

Para poder visualizar la diferencia entre las imágenes generadas por los estados electrónicos de la superficie en ambos lados del nivel de Fermi, comparamos imágenes con diferentes voltajes. La Figura 23 muestra dos imágenes STM de la superficie de Si (111), la primera (A) fue obtenida al elegir los estados electrónicos desocupados de los átomos del Si y se tomó usando un voltaje de 1V y una corriente de 0.05nA. Cambiando la polaridad de la punta, podemos observar la segunda imagen (B) generada por la conducción desde los estados ocupados, tomada con un voltaje negativo de  $-1\text{V}$  y una corriente de 0.7nA.

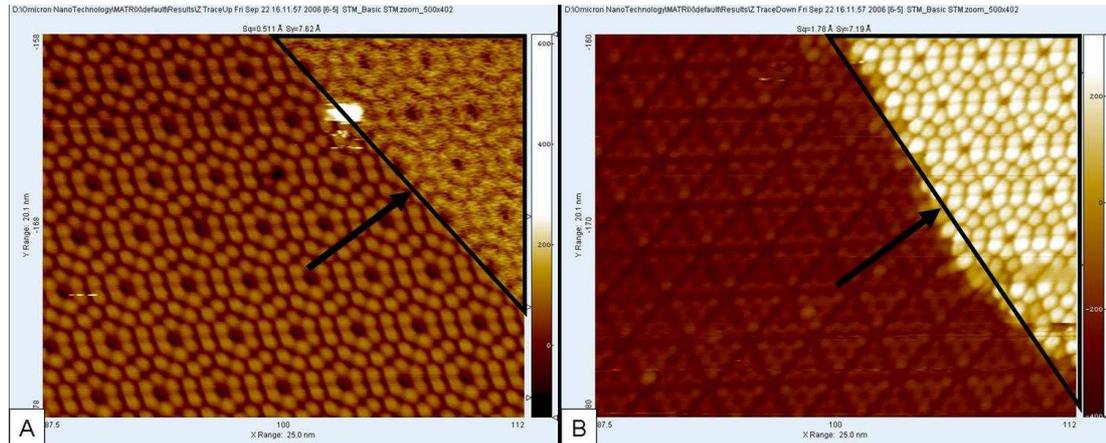


**Figura 23: Si limpio, A) estados desocupados ( $15.5 \times 15.5 \text{ nm}^2$ ,  $V=1\text{V}$ ,  $I=0.05\text{nA}$ ) y B) estados ocupados ( $15.4 \times 15.4 \text{ nm}^2$ ,  $V=-1\text{V}$ ,  $I=0.7\text{nA}$ ).**

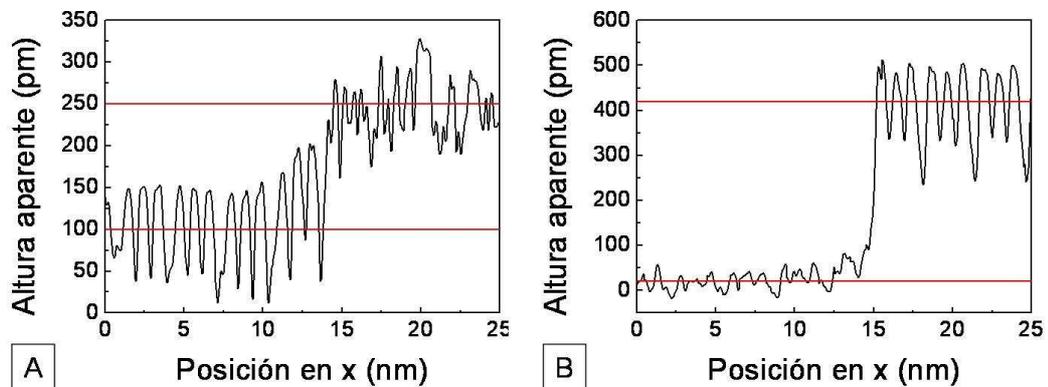
Las imágenes de estados desocupados se observan como hexágonos huecos con 12 átomos alrededor mientras que los estados ocupados aparentan ser dos tipos de triángulos distintos. Los estados ocupados muestran la desigualdad que se observa en la Figura 14 entre los dímeros de la parte izquierda y la parte derecha de la superficie de Si. En la parte de la derecha, se pueden ver los dímeros (puntos negros) de la tercera capa, a esta parte se le llama “no-fallada”. Mientras que en la parte de la izquierda, esos dímeros no se ven porque los átomos de la segunda capa están justo encima y los tapan. Esta parte se llama la parte “fallada”. La imagen de estados desocupados muestra los 12 átomos de la celda unidad  $7 \times 7$  a la misma altura aparente, sin ninguna característica que pueda distinguir una mitad de la otra. La imagen de estados ocupados muestra los seis átomos de la mitad “fallada” más altos que los otros seis de la mitad “no-fallada”.

La Figura 24 muestra dos imágenes STM consecutivas, la primera tomada cuando la punta sube y la segunda, cuando la punta baja. La primera imagen (A) es de estados desocupados tomada con un voltaje positivo (1V), en la esquina superior derecha se observa la adsorción de contaminantes con una altura aparente de 137pm (ver Figura 25A) pero no se alcanza a ver ninguna estructura. Sin embargo, cuando la punta cambia su dirección de barrido lento hacia abajo cambiamos la polaridad del voltaje para censar los estados ocupados (Figura 24B) y pudimos ver que, en el lugar donde aparecía en la imagen anterior la supuesta contaminación, ahora aparece resolución atómica correspondiente a los estados

desocupados del silicio mientras que en el resto de la imagen aparece resolución atómica de estados ocupados correspondientes al potencial negativo aplicado (-1V). Un análisis a través de un perfil de altura en esta parte de la superficie muestra que la altura aparente es de 365pm mientras que la altura de un escalón real de silicio es de 313pm (Figura 25B).



**Figura 24: Imagen STM del Si (111) 7x7 con contaminación (25x20.1nm<sup>2</sup>) A) estados desocupados: V=1V, I=0.7nA y B) estados ocupados: V=-1V, I=0.7nA.**



**Figura 25: Perfil de alturas de los “escalones” de la Figura 24 A) 137 pm y B) 365 pm.**

Si bien solo con la técnica de STM no es posible identificar qué material es el que está adsorbido sobre la superficie, estas imágenes nos indican que las moléculas adsorbidas tienen poca densidad de estados electrónicos desocupados con energías menores a 1V por lo cual la punta se acercaría mucho a la superficie para lograr estabilizar la corriente produciendo el arrastre de las moléculas de forma tal que no se queden quietas para poder generar la imagen y como resultado, se revela la imagen del sustrato (Figura 24A). Por el contrario, lo que ocurre cuando se

censan los estados ocupados con una tensión de  $-1V$ , se borra la diferencia entre los triángulos “fallados” y “no-fallados” que existe en la imagen STM de los estados ocupados del Si (111)  $7 \times 7$  y esto hace que la parte de la imagen donde estarían las moléculas adsorbidas se parezca más a la imagen de estados desocupados.

### ***Efectos del tiempo en la superficie limpia de Si – ¿creación de defectos/vacancias o contaminación?***

A lo largo de las experiencias con el silicio, observamos que a medida que pasa el tiempo, en el lugar donde habían átomos de silicio, aparecen agujeros, o mejor dicho manchas oscuras como si los átomos hubiesen desaparecido. Este resultado nos plantea dos posibles explicaciones: (A) la desorción: que, en efecto, algunos átomos de Si se hayan desorbido de la superficie y por ende, hayan desaparecido de las imágenes o (B) la contaminación: que átomos más electronegativos como el oxígeno atraigan más fácilmente electrones de la punta, es decir, que este tipo de átomos se hayan adherido a la superficie en el sitio donde se ve una mancha oscura cuando se censan estados desocupados.

Para poder determinar la causa de estas manchas oscuras debemos hacer estadística. Si analizamos el caso (A), que los átomos de silicio se desorban de la superficie, tenemos que estudiar su presión de vapor (esto es, cuando un sólido pasa al estado gaseoso sin pasar por el estado líquido, proceso denominado sublimación) y estimar la probabilidad de desorción por unidad de tiempo para una dada temperatura. Todas las sustancias, por más inertes o refractarias que sean, exhiben cierta presión de vapor, aunque a temperatura ambiente o menor, ésta sea infinitesimalmente pequeño. Sin embargo, al aumentar la temperatura, moléculas de la sustancia misma de la muestra son liberadas y constituyen una presión de vapor perceptible a los manómetros de vacío.

Para el silicio <sup>23</sup> tenemos una presión de vapor muy pequeña para temperatura ambiente, si calentáramos la muestra a  $900^{\circ}C$  tendríamos una presión de vapor de  $10^{-10}Torr$  <sup>24</sup>. Cuando observamos que aparecieron esas manchas oscuras de una imagen a otra, trabajamos a temperatura ambiente, por lo cual la presión de vapor sería muy pequeña, aproximadamente 13 órdenes de magnitud ( $\sim 10^{-23}Torr$ ) menor a la presión real de la cámara.

Usaremos la teoría cinética de los gases para obtener el número de átomos ( $Z_{out}$ ) que se desorben de una pared por unidad de área y por unidad de tiempo para

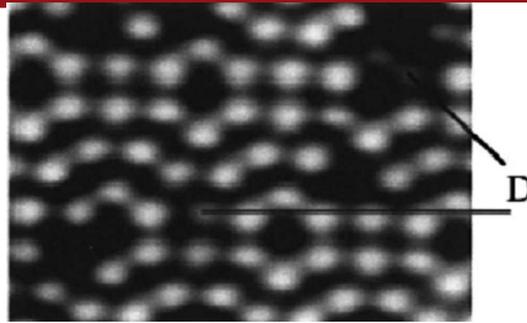
la presión de vapor correspondiente a los átomos que queremos estudiar ( $P_{\text{vaporSi}} = 10^{-23}$  Torr).

$$z_{out} = \frac{1}{Vol} \int_0^{\infty} d\bar{v}_x \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{v}_y \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{v}_z v_x f(\bar{v}) = \frac{N}{Vol} \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4} \frac{N}{Vol} \langle v \rangle = \frac{1}{4} n \langle v \rangle \quad (11)$$

$$z_{out} = 3.513 \times 10^{22} \left[ \frac{P_{\text{vapor}}}{(MT)^{1/2}} \right] \frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2 \text{s}}$$

Donde  $f(v)$  es la función de distribución de Boltzmann. Esto nos da un valor de  $3.82 \times 10^{-3}$  átomos de silicio que se desprenden de la superficie por centímetro cuadrado cada segundo. En una hora se desorberán  $\sim 1.4 \times 10^{-13}$  átomos de silicio por nanómetro cuadrado. Y nosotros observamos que en una hora aparecen 0.14 puntos oscuros por nanómetro cuadrado con lo cual esta contribución de átomos de silicio desorbidos es demasiado pequeña para tomarla en cuenta.

Cuando se adsorben átomos de oxígeno en la superficie, los átomos de oxígeno no necesariamente se ven como puntos brillantes en las imágenes de STM, éstos pueden aparecer como puntos oscuros (“agujeros”). Esto se debe a que el STM censa la densidad de estados electrónicos de la muestra proyectados sobre la punta y puede aumentar o disminuir por la adsorción de distintos elementos dependiendo de la naturaleza de los enlaces de quimisorción. En el pasado se ha estudiado en detalle la oxidación del Si (111) en la reconstrucción  $7 \times 7$ <sup>25, 26, 27, 28</sup>. Se observa que la adsorción inicial de oxígeno muestra puntos oscuros en la superficie y pareciera que los átomos del Si hubiesen desaparecido. Como el oxígeno es más electronegativo que el Si, su adsorción sobre el silicio causa la reducción en la densidad de estados desocupados y esto hace que la punta del STM se acerque más a la superficie para mantener la corriente constante, por lo tanto, aparece una depresión en la imagen (ver Figura 26). Imágenes STM de oxígeno sobre otras superficies como Al<sup>29</sup> y PdAg<sup>30</sup> también muestran estas depresiones correspondientes al oxígeno.



**Figura 26: Imagen STM de oxígeno depositado sobre una superficie de Si (111) 7x7<sup>25</sup>. Los puntos marcados como D son los enlaces no saturados del silicio que han sido modificados por la presencia del oxígeno.**

Para obtener el número de moléculas ( $z_1$ ) que chocan contra una pared por unidad de área y tiempo a una dada presión usamos la ecuación 11 con la presión real de la cámara. Para la presión en la que trabajamos de  $4 \times 10^{-10}$  Torr y para temperatura ambiente  $27^\circ\text{C}$  tenemos los siguientes valores para  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ :

Molécula	Masa (amu)	$z_1$ (moléculas/cm <sup>2</sup> s)
$\text{H}_2$	2	$5.73 \times 10^{11}$
$\text{O}_2$	32	$1.43 \times 10^{11}$

**Tabla 2: Número de moléculas que chocan contra una pared por unidad de área y tiempo ( $z_1$ ).**

Si el coeficiente de pegado fuese 1, implicaría que todas estas moléculas se pegarían en la muestra. El coeficiente de pegado nos dice cuántas de las moléculas que impactaron sobre una superficie se adhieren a ésta. El coeficiente de pegado del  $\text{O}_2$  sobre Si (111) 7x7 para una presión de oxígeno de  $1 \times 10^{-8}$  Torr a temperatura ambiente es  $S_0 = 0.14$ <sup>31</sup>, el coeficiente de pegado de hidrógeno atómico, H, sobre silicio es  $S_0 = 1$ <sup>32, 33</sup> en comparación con el de hidrógeno molecular,  $\text{H}_2$ , sobre Si (111) 7x7 que es muy pequeño ( $S_0 < 10^{-6}$ )<sup>34</sup>. La inversa del tiempo de formación de una monocapa de alguna sustancia sobre el silicio será:

$$\tau^{-1} = \frac{z_1}{\rho_{\text{sup}}} S_0 = \frac{z_1 [\text{átomos} / \text{cm}^2 \text{s}]}{3.04 \times 10^{14} \text{átomos} / \text{cm}^2} \cdot S_0 \quad (12)$$

donde  $\rho_{\text{sup}}$  es la densidad superficial del Si (111) 7x7: 19 enlaces no saturados en la capa superficial por celda unidad de  $6.26 \text{nm}^2$ . Sin embargo, toda la presión de la cámara no es de un sólo elemento, sino que se debe a la suma de las presiones

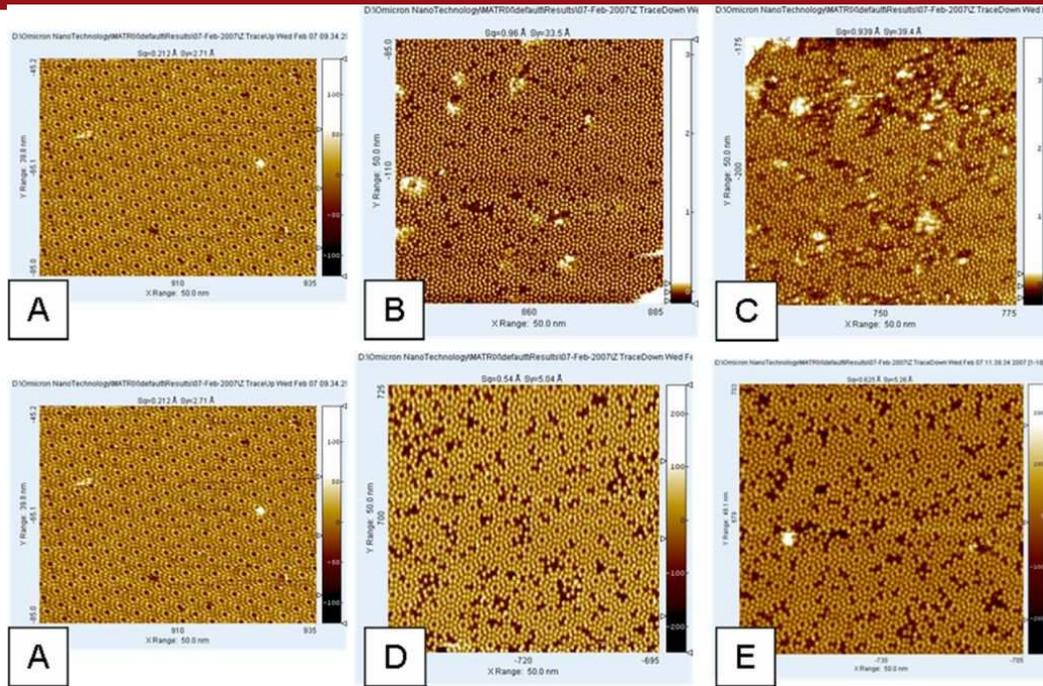
parciales de los elementos presentes en esa atmósfera<sup>35</sup>. En UHV, el hidrógeno molecular forma la mayor parte de la composición del gas, con un 50% mientras que el oxígeno molecular representa sólo el 1%. De ese 50% de hidrógeno molecular sólo nos interesa la cantidad que pueda ionizarse y resultar como hidrógeno atómico. Haciendo una estimación de la cantidad de hidrógeno molecular que se ionizaría al chocar con el filamento del manómetro situado a unos 15 centímetros de la muestra en su posición de preparación, consideramos que sólo uno de cada mil  $H_2$  se ioniza con lo cual la composición de hidrógeno atómico en el vacío sería de 0.05%. Con lo cual obtenemos la siguiente tabla de tiempos para la formación de una monocapa de oxígeno o hidrógeno atómico para una presión de  $4 \times 10^{-10}$  Torr:

Molécula	Composición (%)	$z_1$ (moléculas/cm <sup>2</sup> s)	$\tau^{-1}$ (s <sup>-1</sup> )	Tiempo (horas)
H	0.05	$4.05 \times 10^8$	$1.33 \times 10^{-6}$	200
O <sub>2</sub>	1	$1.43 \times 10^9$	$6.60 \times 10^{-7}$	420

**Tabla 3: Tiempo de formación de una monocapa de hidrógeno atómico y de una monocapa de oxígeno molecular sobre la superficie de Si (111) 7x7.**

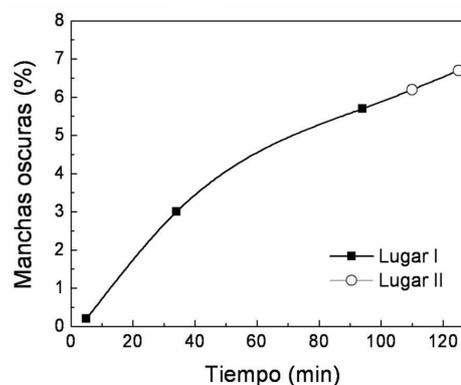
A partir de la Tabla 3 podemos ver que los tiempos para la formación de una monocapa de hidrógeno u oxígeno son mucho más grandes a los usados al obtener las imágenes de silicio de la Figura 27 como veremos a continuación.

Se estudió la evolución de las “manchas oscuras” en función del tiempo posterior al flash de preparación de la reconstrucción 7x7 del Si (111). Estas mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente. La Figura 27 muestra la secuencia de imágenes de Si en función del tiempo y del lugar de escaneo. Se observa que crece el número de puntos oscuros en función del tiempo aún cuando la punta no interactúa con la muestra (imagen D). La imagen A fue tomada en el lugar I poco después del flash para la reconstrucción 7x7, la imagen B fue tomada luego de 34 minutos de escanear en el mismo lugar I que la primera imagen. La imagen C fue tomada 94 minutos luego del flash en el lugar I. Para tomar la imagen D nos movimos a otro lugar, lugar II, y la imagen se obtuvo luego de 110 minutos del flash, así como la imagen E que se tomó luego de 125 minutos en el nuevo lugar II. Usamos la misma imagen A para describir toda la superficie recién preparada.



**Figura 27:** A) Superficie inicial en lugar I (imagen inicial equivalente para el lugar II) ( $39.8 \times 50 \text{ nm}^2$ ,  $V=2\text{V}$ ,  $I=0.1 \text{ nA}$ ); B) Luego de 34 minutos, escaneando en lugar I ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ,  $V=2\text{V}$ ,  $I=0.2 \text{ nA}$ ); C) Luego de 94 minutos, escaneando en lugar I ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ,  $V=2\text{V}$ ,  $I=0.2 \text{ nA}$ ); D) Luego de 110 minutos, escaneando en lugar II ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ,  $V=2\text{V}$ ,  $I=0.2 \text{ nA}$ ); E) Luego de 125 minutos escaneando en lugar II ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ,  $V=2\text{V}$ ,  $I=0.2 \text{ nA}$ ).

La Figura 28 muestra un gráfico con la cantidad de puntos oscuros en función del tiempo y para los diferentes lugares de escaneo. Se observa que los puntos oscuros aumentan con el tiempo y sin importar si la superficie ha sido previamente barrida por la punta o no (lugar I y II, respectivamente).

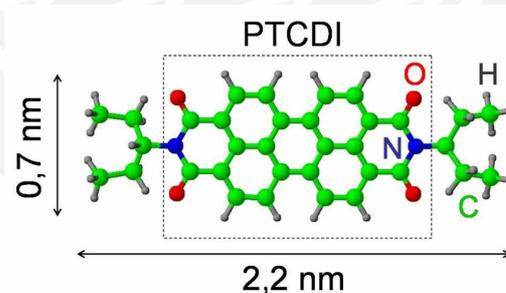


**Figura 28:** Gráfico de manchas oscuras en la superficie vs. tiempo. La línea negra es para guiar al ojo.

Comparando nuestros resultados experimentales con los calculados (Tabla 3), podemos estimar, el porcentaje de monocapa con moléculas adsorbidas que se formaría para los tiempos utilizados experimentalmente. En 2 horas se formaría el 0.5% de monocapa de hidrógeno atómico y el 1% de monocapa de  $O_2$ . Con lo cual sería más probable que los defectos sean una combinación de oxígeno molecular e hidrógeno atómico adsorbidos en la superficie. Sin embargo, todos estos cálculos fueron obtenidos con distintas estimaciones así que no se trata de un cálculo exacto sino más bien de una estimación gruesa de la cantidad de distintas moléculas o átomos adsorbidos en la superficie.

A partir de la cantidad de puntos oscuros que se midieron en función del tiempo y del lugar de escaneo, al censar estados desocupados, no podemos determinar si se trató de átomos adsorbidos o átomos desorbidos ya que sólo vemos puntos oscuros. Para complementar este estudio, debimos censar tanto estados ocupados como desocupados para una misma imagen y ver si la imagen cambia de una situación a otra.

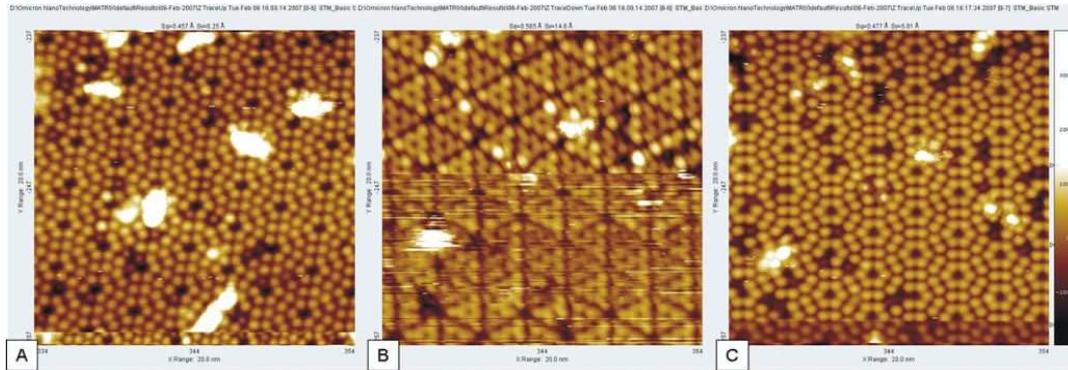
Durante el estudio del silicio limpio se inició el estudio de la adsorción de moléculas orgánicas sobre la superficie. Se adsorbieron moléculas orgánicas de EthylPropyl - Perylene TetraCarboxDilimide (EP-PTCDI) que están formadas por 34 átomos de C, 30 átomos de H, 2 átomos de N y 4 átomos de O ( $C_{34}H_{30}N_2O_4$ ) (ver Figura 29).



**Figura 29: Diagrama de la molécula orgánica EthylPropyl - PeryleneTetraCarboxDilimide (EP-PTCDI).**

Quisimos estudiar la aparición de defectos luego de adsorber estas moléculas en la superficie de silicio. En la Figura 30 se muestra una secuencia de tres imágenes STM consecutivas de la superficie de silicio con moléculas de EP-PTCDI adsorbidas. La primera imagen (A) fue tomada con un voltaje positivo de 1V cuando el barrido era hacia arriba, censando de esta manera los estados desocupados; la segunda imagen (B) fue tomada con la dirección del barrido lento hacia abajo (comenzando en la parte superior de la imagen) y se cambió el

potencial a negativo (-1V) para censar los estados ocupados de la muestra; y finalmente la última imagen (C) fue tomada cuando la punta subía nuevamente y con potencial positivo de 1V para volver a la situación inicial.



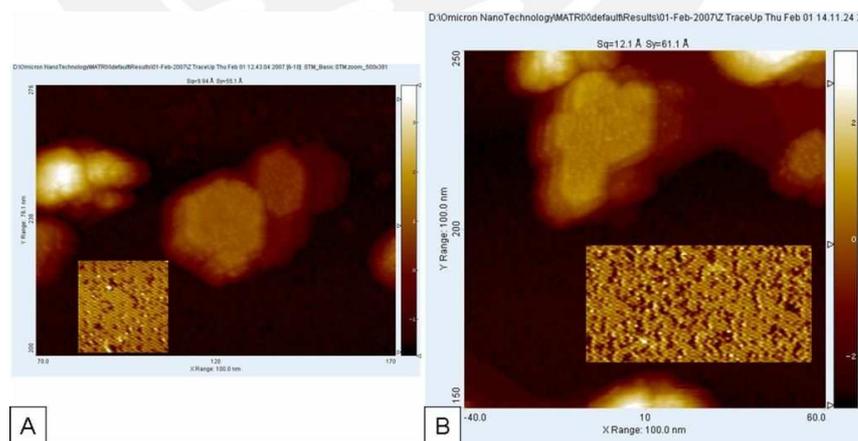
**Figura 30: Imágenes de STM tomadas sucesivamente cambiando la polaridad del voltaje ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ; A: 1V, B: -1V, C: 1V; 0.05nA). También se observan las moléculas de EP-PTCDI adsorbidas en distintos sitios del silicio.**

En la imagen A tenemos 14 puntos oscuros donde deberían haber puntos brillantes correspondientes a átomos de silicio. Si pasamos a la imagen C con el mismo potencial positivo aparecen 19 puntos oscuros. Estos 5 nuevos puntos oscuros podrían ser átomos de la molécula arrastrados por la punta sobre la superficie o átomos de silicio desorbidos de la superficie. Para determinar la causa de estos puntos oscuros tenemos que analizar la imagen B que es tomada con potencial negativo y determinar si en verdad es la falta de átomos de silicio o la adsorción de átomos con menor densidad electrónica que aparecen como puntos oscuros. De la imagen B a la imagen C podemos ver que al cambiar de polaridad del potencial aparecen tres puntos oscuros donde antes habían puntos brillantes. Esto quiere decir que en la imagen B habían átomos de algún elemento distinto al Si que aparecen como puntos más brillantes y luego en la imagen C éstos átomos aparecen como puntos oscuros. Esto puede indicar que se tratase de átomos con menor densidad electrónica que los átomos de silicio y por eso no se ven con polaridades positivas pero sí con polaridades negativas como pueden ser el oxígeno o el hidrógeno que sobre silicio aparecen como puntos oscuros cuando se censan estados electrónicos desocupados pero como puntos brillantes cuando se censan estados electrónicos ocupados.

## Formación de islas de SiC sobre Si

Como se comentó en el párrafo anterior, durante el estudio de la superficie de Si (111) 7x7 se hizo simultáneamente un estudio de la adsorción de moléculas orgánicas EP-PTCDI sobre la superficie. Luego de hacer un recocido de la superficie de silicio con multicapas de EP-PTCDI a 500°C se observó que en la muestra de silicio aparecieron islas grandes de algún material desconocido imposibles de sacar con los flashes normales de la preparación del Si.

Un material que es muy difícil de sacar una vez que ya está adsorbido en el Si, es el carburo de silicio (SiC). Una hipótesis, ya que no hicimos ningún estudio elemental de esta muestra, es que se trataría de islas de SiC donde el C proviene de la disociación de la molécula orgánica. Otra opción podría ser que se trate de islas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ya que la molécula también contiene nitrógeno. Sin embargo, como sólo el ~3% de los átomos de la molécula es de nitrógeno y el ~49% son átomos de carbono, una opción más probable sería la del carbono. En un estudio similar de la adsorción de moléculas de EP-PTCDI sobre una superficie de Ag (111)<sup>36</sup>, se realizó la desorción de las moléculas y se estudió mediante distintas espectroscopías qué elementos permanecieron en la superficie luego del calentamiento y el resultado fue grandes cantidades de carbono. Por lo tanto, suponemos que son islas de SiC y estudiamos las islas basándonos en esta hipótesis.

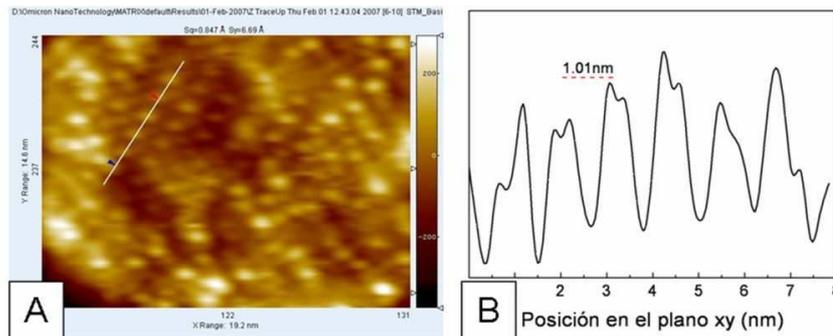


**Figura 31: Islas de SiC sobre Si (111) 7x7 ( $V=2V$ ,  $I=0.2nA$ ): A)  $100 \times 76 \text{ nm}^2$  y B)  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ . Inset: Zoom de la superficie de Si (111) 7x7 debajo de las islas.**

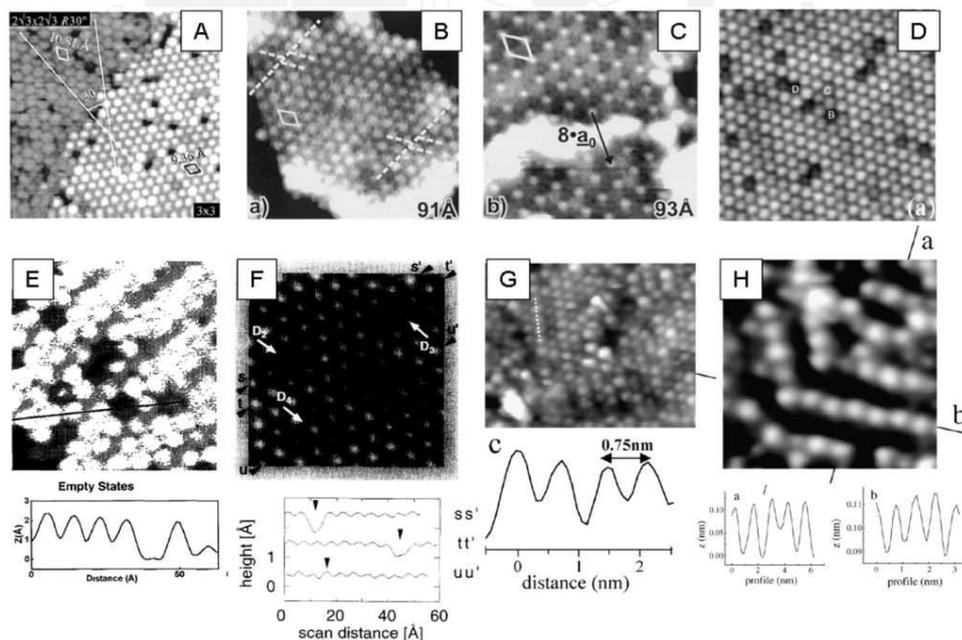
La Figura 31 muestra dos imágenes de las islas sobre la superficie de Si (111) 7x7. Las dimensiones de estas islas varían mucho, sus dimensiones oscilan

entre 18 y 38nm de ancho y entre 0.8 y 4.6nm de altura. Estas islas se encuentran cerca a los escalones de Si y tienen forma hexagonal. Debajo de las islas, encontramos Si (111) ordenado en la reconstrucción  $7 \times 7$  como si fuese una de las superficies anteriores que no tenían las islas cerca.

La Figura 32 muestra una imagen de la parte superior de la isla donde se observan puntos brillantes con un cierto orden por partes. La separación entre estos puntos brillantes es de  $10.1 \text{ \AA}$  (distancia corregida).



**Figura 32:** A) Imagen STM de la parte superior de la isla ( $14.6 \times 19.2 \text{ nm}^2$ ,  $V=2\text{V}$ ,  $I=0.2\text{nA}$ ). B) Perfil de línea correspondiente a la línea de la imagen en (a).



**Figura 33:** Imágenes STM de SiC obtenidas en la literatura: (A) Amy et al. <sup>37</sup>; (B y C) Bernhardt et al. <sup>38</sup>; (D) Castrucci et al. <sup>39</sup>; (E) Pascual et al. <sup>40</sup>; (F) Owman et al. <sup>41</sup>; (G) Scarselli et al. <sup>42</sup>; (H) Takami et al. <sup>43</sup>.

En la Tabla 4 tenemos diferentes resultados de la separación entre los átomos de la superficie de SiC en sus diferentes fases obtenidas en distintos

trabajos por distintos grupos pero mediante experimentos con el STM. La Tabla 4 nos dice que el parámetro de red depende de la cara y de la fase de reconstrucción del SiC bajo estudio.

<i>Referencia</i>	<i>Figura</i>	<i>Superficie</i>	<i>Reconstrucción</i>	<i>Parámetro de red</i>
Amy et al. <sup>37</sup>	35-A	6H-SiC(0001)	$2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} - R30^\circ$	10.8Å
Bernhardt et al. <sup>38</sup>	35-B	6H-SiC(000 $\bar{1}$ )	$(2 \times 2)_c$	6.3Å
Bernhardt et al. <sup>38</sup>	35-C	6H-SiC(000 $\bar{1}$ )	$3 \times 3$	10.2×9.2Å
Castrucci et al. <sup>39</sup>	35-G	SiC(0001)	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$	7.5Å
Pascual et al. <sup>40</sup>	35-E	SiC(111)	$3 \times 3$	8.9Å
Owman et al. <sup>41</sup>	35-F	6H-SiC(0001)	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	5.4Å
Scarselli et al. <sup>42</sup>	35-H	¿?	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$	13.2×7.7Å
Takami et al. <sup>43</sup>	35-D	6H-SiC(0001)	$3 \times 3$	10.9Å
Este trabajo	34	¿SiC/Si (111)?	¿ $3 \times 3$ ?	10.1×12.1Å

**Tabla 4: Diferentes parámetros de red para diferentes fases de SiC obtenidos en la literatura.**

Comparando nuestros resultados (Figura 32) con los de la literatura (Figura 33 y Tabla 4), no se pudo identificar claramente una estructura atómica. Sin embargo, teniendo en cuenta los parámetros de red,  $a$  y  $b$ , y las imágenes STM para cada caso, podemos decir que la estructura atómica de nuestra imagen STM de la isla de SiC tiene una superficie similar a la obtenida por Castrucci et al. ( $a = 7.5\text{Å}$ ), a la de Pascual et al. ( $a = 8.9\text{Å}$ ) y a la de Scarselli et al. ( $a \times b = 13.2 \times 7.7\text{Å}$ ).

## Capítulo 5: Conclusiones

El estudio realizado con el microscopio de efecto túnel recientemente instalado en el laboratorio de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche nos permitió observar a escala atómica la reconstrucción  $7\times 7$  de la superficie de Si (111). Se logró preparar la reconstrucción  $7\times 7$  descrita por el modelo DAS de la superficie de Si (111) obteniendo resolución atómica mediante este primer estudio bajo condiciones de ultra alto vacío. También pudimos observar la estructura de los escalones y cómo éstos terminan en una celda unidad de la superficie de Si (111)  $7\times 7$  y cuando tenemos dos escalones paralelos, la terraza entre ellos está formada por un múltiplo entero de celdas unidades  $7\times 7$ .

También se estudió fue la diferencias en las imágenes STM con la polaridad de la punta, es decir, censando estados ocupados y desocupados. Esta diferencia entre las imágenes se pudo observar y caracterizar mediante el modelo DAS de la superficie de Si (111) en la reconstrucción  $7\times 7$  que indica que la celda unidad se puede separar en dos triángulos diferentes: “fallados” y “no-fallados”. Dentro de esta parte del estudio nos encontramos con una imagen STM donde al comienzo parecía que convivían ambos estados, ocupados y desocupados. Al analizar esta imagen pudimos ver que no se trataba de escalones atómicos de silicio y se determinó que se trataba de contaminación de otro elemento que, cuando se censaban estados electrónicos desocupados, la punta se acercaba demasiado a la superficie arrastrando las moléculas de contaminación adsorbidas y esto permite que se revelen los estados desocupados del silicio.

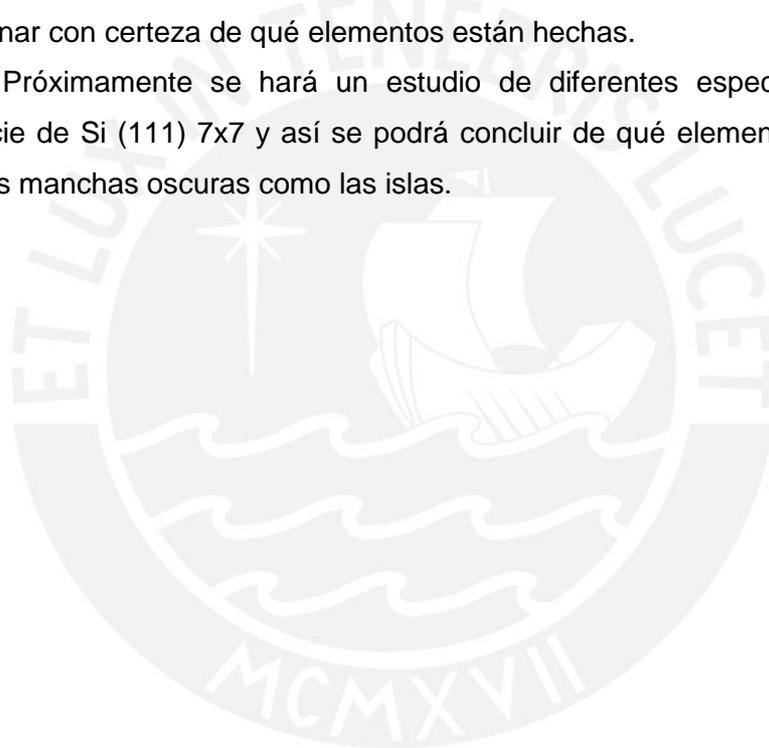
### ***Trabajos Futuros***

Luego de obtener una superficie limpia y ordenada del silicio, observamos que con el tiempo, aparecieron manchas oscuras en la superficie. Luego de estudiar distintas posibilidades de que esto ocurra, determinamos que lo más probable sería que se tratase de la adsorción de otro elemento que tiene menor densidad electrónica que el silicio y por eso se ve como un punto oscuro en lugar de un punto brillante cuando se censan estados desocupados. Dado que el STM no tiene sensibilidad elemental, no podemos saber exactamente de qué elemento se trata pero sí podemos pensar en oxígeno porque los estudios previos de la adsorción de oxígeno sobre silicio son manchas oscuras y no puntos brillantes

debido a su densidad electrónica cuando se censan estados electrónicos desocupados. Es por esto que para poder concluir en el tema de las manchas debemos realizar un estudio elemental de la superficie luego del paso del tiempo y así determinar con exactitud de qué elemento se trata, sea silicio, oxígeno u otro elemento.

Las islas que aparecieron luego del recocido de la superficie de silicio con la multicapa de la molécula orgánica (EP-PTCDI) a 500°C pueden tratarse de islas de carburo de silicio ya que en otras superficies estas moléculas se disocian dejando principalmente C e H <sup>36</sup> en la superficie. Sin embargo, esta no es una conclusión determinante ya que no se hizo ningún estudio elemental de las islas observadas. En este caso también se debe hacer un estudio elemental de las islas para poder determinar con certeza de qué elementos están hechas.

Próximamente se hará un estudio de diferentes espectroscopías de la superficie de Si (111) 7x7 y así se podrá concluir de qué elementos están hechas tanto las manchas oscuras como las islas.



## Agradecimientos

¿Por qué física? La razón por la que estudié física fue para que una persona muy especial se sienta totalmente orgullosa de mí. Las primeras palabras que esa persona me enseñó (a los pocos días de nacida) fueron  $E=mc^2$ . Cada vez que dudé en seguir con esta carrera, apareció este personaje y me dio ánimos y no me dejó aflojar con mis objetivos. Algunos lo llaman Homero Simpson, otros Al Bundy, y también hay quienes lo confunden con Pedro Picapiedra. Este personaje es mi padre al que adoro con toda mi alma y a quien dedico este trabajo y todos los que vendrán.

Agradezco de todo corazón a la media naranja del personaje anterior, mi madre. Al comienzo no le causó mucha gracia que estudie física, su primera reacción fue: “¿Física? Ahhh, ¡educación física!” Pero con el pasar del tiempo se acostumbró y hasta le gustó la idea que su única hija se convirtiese en una científica. Empezó a involucrarse con mi trabajo y me apoyó en todo lo que decidí hacer. Mi mejor mejor amiga, mi confidente y mi apoyo incondicional. A esta mujer, fuerte, inteligente y buena, a quien adoro con toda mi alma le dedico este trabajo y todos los que vendrán.

Quiero hacer un especial agradecimiento a alguien que hizo posible que terminase mi carrera en esta casa de estudios. El Tati, mi abuelito que puso todo de sí para que yo pudiese graduarme como física.

A mis hermanos y mis abuelitas, gracias por estar ahí, por quererme en las buenas y en las malas, por tenerme paciencia y por estar orgullosos de mí. Huara y Álvaro, los adoro, son mis hermanos y mis amigos de sangre, esa amistad que perdura ante cualquier obstáculo y estoy muy orgullosa de ambos, el cineasta y el millonario.

Brenda Herrera... mi hermana. Mi compañera y cómplice que me acompañó durante toda la carrera. Los almuerzos en la cafetería de artes, las salidas, los viajes, las conversaciones, los llantos, las risas. Siempre estuvo a mi lado.

A Ani le agradezco su amistad y a Ernesto y Oscar les agradezco que hayan sido mis hinchas a lo largo de toda mi etapa universitaria.

**Quiero agradecer a mi director de doctorado y amigo Esteban Sánchez que sin su apoyo incondicional no hubiese podido realizar esta tesis. Desde el primer día que llegue al laboratorio de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche me guío en el trabajo con mucha paciencia y buen humor.**

**Cuando le conté que quería hacer la tesis de licenciatura de la PUCP con resultados obtenidos en Bariloche, no dudó en ser mi asesor conjuntamente con Roland.**

**Al profesor Roland Weingärtner le agradezco por no dudarle cuando le preguntamos si podía ser mi director de tesis aun sin conocerme. Gracias por sus comentarios y correcciones.**

A mis amigas: Berna Lizárraga, Andrea Filomeno, Susy Navarro y Patty Soriano gracias por hacer de esta etapa universitaria, la etapa más especial que he vivido.

Agradezco también a mis amigos con los que pasé momentos excelentes: Carlitos Polo, el fotógrafo electrónico... siempre serás mi flaquito; Samuel Haro; Marco Beas, mi compañero en los cursos y en la vida; Diego “el chato” Mosqueira y Piero Hurtado.

Agradezco a mis profesores de la PUCP: al profe Oré a quien considero uno de los mejores profesores que he tenido, al profe Nowak que siempre da todo por sus alumnos, a la profesora María Elena que me apoyó siempre, al profe Pizarro, al profesor De Zela, al profesor Hernán Montes. Y a todos los demás profesores que me enseñaron no sólo las partes fundamentales de la física sino también a pensar y que me permitieron opinar aun cuando esto los contradecía.

También quiero agradecer a Vilma Cahuana (por darse cuenta), a Edith Castillo, a Katia Zegarra, a Andrés Rosario, a Humberto Torreblanca y a todos los que forman o formaron parte de la unidad de Física en la Universidad Católica y con quienes compartí muy buenos momentos.

Este trabajo de tesis fue realizado durante mis estudios de doctorado en el Centro Atómico Bariloche, Argentina por lo que quiero agradecer a la República Argentina y a la Secretaría de Ciencia y Tecnología por brindarme esta oportunidad.

A Esteban “Lio” Gayone, María Luz Martiarena y Oscar Grizzi les agradezco por apoyarme y tenerme paciencia y cariño.

Finalmente, quiero agradecer a mis amigos “barilochenses” Carolina Carvajal, Yohana Rojas, Alejandro Villanueva, Juan Randazzo, Mario Zapata, Misael León, Fabricio Ruiz y Juan David Arboleda por su amistad.

## Referencias

- <sup>1</sup> H. Ampo, S. Miura, K. Kato, Y. Ohkawa y A. Tamura, Phys. Rev. B 34 (1986) 2329.
- <sup>2</sup> J.J. Lander y J. Morrison, J. Appl. Phys. 34, 1403 (1963).
- <sup>3</sup> M. Aono, Y. Hou, C. Oshima y Y. Ishizawa, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 567.
- <sup>4</sup> P.A. Bennett, L.C. Feldman, Y. Kuk, E.G. McRae y J.E. Rowe, Phys. Rev. B 28 (1983) 3656.
- <sup>5</sup> W.S. Yang and F. Jona, Solid State Commun. 48 (1983) 377.
- <sup>6</sup> S. Ino, Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1981) L61.
- <sup>7</sup> G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, y E. Weibel, Appl. Phys. Lett. 40 (1981) 178.
- <sup>8</sup> G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, y E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 57.
- <sup>9</sup> K. Takayanagi y Y. Tanishiro, Phys. Rev. B 34 (1986) 1034.
- <sup>10</sup> R. Landauer, IBM J. Res. Dev. 1 (1957) 223.
- <sup>11</sup> J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. 6 (1961) 57.
- <sup>12</sup> J. Tersoff y D.R. Hamann, Phys. Rev. B 31 (1985) 805.
- <sup>13</sup> "Scanning tunneling microscopy", Joseph A. Stroscio and William J. Kaiser, Academic Press, 1993.
- <sup>14</sup> J.C. Moreno, R.A. Vidal, M.C.G. Passeggi y J. Ferrón, "The early stages of AlF<sub>3</sub> on Cu(100) growth: An STM study", Póster en XIX Latin American Symposium on Solid State Physics, Argentina 2008.
- <sup>15</sup> [www.omicron.de](http://www.omicron.de)
- <sup>16</sup> [www.imagemet.com](http://www.imagemet.com)
- <sup>17</sup> S. Heike, S. Watanabe, Y. Wada, and T. Hashizume, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 3866.
- <sup>18</sup> H.J.W. Zandivliet, H.B. Elswijk, E.J. van Loenen, and I.S.T. Tsong, Phys. Rev. B 46 (1992) 7581.
- <sup>19</sup> E.A. Figueroa, Tesis de Grado – Maestría en Ciencias con mención en Física, Universidad Federico Santa María, Valparaiso – Chile, 2005.
- <sup>20</sup> G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, y E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 120.
- <sup>21</sup> R.E. Schlier y H.E. Farnsworth, J. Chem.Phys. 30 (1959) 917.
- <sup>22</sup> R.S. Becker, J.A. Golovchenko, E.G. McRae, y B.S. Swartzentruber, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2028.
- <sup>23</sup> R.E. Honig, RCA Review, 23 (1962) 567.
- <sup>24</sup> "Handbook of electron tube and vacuum techniques", Fred Rosebury, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1965).
- <sup>25</sup> K. Sakamoto, M. Hirano, H. Takeda, S.Th. Jemander, I. Matsuda, K. Amemiya, T. Ohta, W. Uchida, G.V. Hansson, y R.I.G. Uhrberg, J. Elec. Spec. Rel. Phen. 114 (2001) 489.
- <sup>26</sup> F.M. Leibsle, A. Samsavar, y T.-C. Chiang, Phys. Rev. B 38 (1998) 5780.
- <sup>27</sup> G. Dujardin, A. Mayne, G. Comtet, L. Hellner, M. Jamet, E. Le Goff, y P. Millet, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 3782.

- <sup>28</sup> T. Hoshino, Phys. Rev. B 59 (1999) 2332.
- <sup>29</sup> M. Schmid, G. Leonardelli, R. Tscheliebzig, A. Biedermann y P. Varga, Surf. Sci. 478 (2001) L355.
- <sup>30</sup> P.T. Wouda, M. Schmid, B.E. Nieuwenhuys y P. Varga, Surf. Sci. 423 (1999) L229.
- <sup>31</sup> A.A. Shklyae, T. Suzuki, Surf. Sci. 357 (1996) 729.
- <sup>32</sup> M. Imaizumi, K. Yamaguchi, K. Okitsu, M. Yamaguchi, T. Hara, T. Ito, I. Konomi, K.M. Jones y M.M. Al-Jassim, J. Appl. Phys. 88 (2000) 6848.
- <sup>33</sup> H. Wagner y H. Ibach, Adv. Solid State Phys. 23 (1983) 165.
- <sup>34</sup> M. Dürr y U. Höfer, Surf. Sci. Rep. 61 (2006) 465.
- <sup>35</sup> "Vacuum Technology, its foundations, formulae and tables", Leybold-Heraeus.
- <sup>36</sup> L.N. Serkovic, E.A. Sánchez, J. E. Gayone, O. Grizzi and V.A. Esaulov, Phys. Chem. Chem. Phys, 2009, DOI: 10.1039/B814140C.
- <sup>37</sup> F. Amy, P. Soukiassian y C. Brylinski, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 926.
- <sup>38</sup> J. Bernhardt, M. Nerding, U. Starke y K. Heinz, Mat. Sci. Eng. B 61-62 (1999) 207.
- <sup>39</sup> P. Castrucci, A. Sgarlata, M. Scarselli y M. De Crescenzi, Surf. Sci. 531 (2003) L329.J.
- <sup>40</sup> J.I. Pascual, J. Gómez-Herrero y A.M. Baró, Surf. Sci. 397 (1997) L267.
- <sup>41</sup> F. Owman y P. Martensson, Surf. Sci. 330 (1995) L639.
- <sup>42</sup> M. Scarselli, P. Castrucci, P.D. Szkutnik, A. Sgarlata, y M. De Crescenzi, Surf. Sci. 559 (2004) 223.
- <sup>43</sup> J. Takami, M. Naitoh, I. Yokoh, S. Nishigaki y N. Toyama, Surf. Sci. 482-485 (2001) 359.