

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

**ESTUDIO DE PELICULAS ULTRADELGADAS DE MOLÉCULAS  
ORGÁNICAS E INORGÁNICAS: ADSORCIÓN, ESTABILIDAD  
TÉRMICA, PODER DE FRENADO E INTERCAMBIO DE CARGA**

**Laura Natalia Serkovic Loli**

Esteban Alejandro Sánchez  
Director

Laura Natalia Serkovic Loli  
Doctorando

Marzo de 2010

Instituto Balseiro  
Centro Atómico Bariloche  
Universidad Nacional de Cuyo  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Argentina

## Dedicatoria

*A Domingo y Judy...*



## Índice de abreviaturas

- AES: Espectroscopía de electrones Auger (*Auger Electron Spectroscopy*)
- AFM: Microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*)
- CAB: Aproximación de núcleos y enlaces (*Core And Bond Approach*)
- DB: Enlace no saturado (*Dangling Bond*)
- DRS: Espectroscopía de átomos emitidos (*Direct Recoil Spectroscopy*)
- EP-PTCDI: *N,N'*-bis(1-ethylpropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide
- ISS: Espectroscopía de iones dispersados (*Ion Scattering Spectroscopy*)
- NEXAFS: Estructura fina de la absorción de rayos X cercana al borde (*Near Edge X ray Absorption Fine Structure*)
- OM: Orbital molecular
- PTCDA: Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride
- PTCDI: Perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide
- STM: Microscopía de efecto túnel (*Scanning Tunnelling Microscopy*)
- TAC: Conversor tiempo-amplitud (*Time to Amplitud Converter*)
- TOF: Tiempo de vuelo (*Time of Flight*)
- TPD: Desorción térmica programada (*Thermal Programmed Desorption*)
- u.arb.: Unidades arbitrarias
- u.a.: Unidades atómicas
- UHV: Ultra alto vacío (*Ultra High Vacuum*)
- UPS: Espectroscopía de fotoemisión de luz ultravioleta (*Ultra-violet Photoemission Spectroscopy*)
- XAS: Espectroscopía de absorción de rayos X (*X ray Absorption Spectroscopy*)
- XPS: Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (*X ray Photoemission Spectroscopy*)



## Índice de contenidos

Dedicatoria .....	1
Índice de abreviaturas .....	3
Índice de contenidos .....	5
Lista de Figuras .....	7
Lista de Tablas .....	12
Resumen .....	13
Abstract .....	17
Introducción general .....	21
Capítulo 1: Técnicas experimentales .....	25
1.1. Microscopías .....	27
1.1.1. Microscopio de efecto túnel (STM) .....	27
1.1.2. Microscopio de fuerza atómica (AFM) .....	39
1.2. Espectroscopías de iones con análisis de energía por tiempo de vuelo .....	41
1.2.1. Espectroscopía de iones dispersados y de átomos emitidos (TOF-ISS y TOF-DRS) .....	45
1.2.2. Transmisión de iones – Pérdida de energía .....	48
1.2.3. Transmisión de iones – Fracciones de carga .....	53
1.3. Espectroscopías de fotoelectrones .....	57
1.3.1. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por luz ultravioleta (UPS) .....	59
1.3.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) .....	61
1.4. Espectroscopía de electrones Auger (AES) .....	62
1.5. Estructura fina de la absorción de rayos X cercana al borde (NEXAFS) .....	65
1.6. Moléculas EP-PTCDI, AlF <sub>3</sub> y LiF .....	71
1.6.1. Métodos de determinación de espesores y densidades de masa .....	72
1.6.2. Resultados .....	74
1.7. Preparación de los sustratos de Si (111) y Ag (111) .....	76
Capítulo 2: Métodos teóricos .....	79
2.1. Teoría de funcional densidad .....	79
2.2. Programa VASP para modelar moléculas sobre superficies .....	80
2.3. Modelos teóricos para calcular el poder de frenado .....	82
2.3.1. Modelo de poder de frenado para compuestos .....	82
2.3.2. Modelo de poder de frenado para proyectiles lentos .....	84
Capítulo 3: Adsorción de moléculas orgánicas de EP-PTCDI en superficies de Si (111) y Ag (111) .....	91
3.1. Adsorción de EP-PTCDI sobre la superficie de Si (111)-(7×7) .....	93
3.1.1. Resultados de STM .....	95
3.1.2. Resultados de AFM .....	102
3.2. Adsorción y desorción de EP-PTCDI sobre la superficie de Ag (111) .....	103
3.2.1. Adsorción .....	104
3.2.1.1. Resultados de STM y AFM y el modelo teórico de DFT .....	104
3.2.1.2. Resultados de TOF-DRS .....	111

---

3.2.1.3. Resultados de la banda de valencia y cálculos DFT de la densidad parcial de estados .....	113
3.2.1.4. Resultados de XPS .....	116
3.2.1.5. Resultados de NEXAFS .....	120
3.2.2. Desorción.....	125
3.2.2.1. Resultados de TOF-DRS .....	125
3.2.2.2. Resultados de UPS .....	128
3.2.2.3. Resultados de AES y XPS .....	129
3.2.2.4. Resultados de STM.....	130
3.3. Conclusiones.....	133
Capítulo 4: Poder de frenado de fluoruros y películas orgánicas .....	137
4.1. Poder de frenado electrónico .....	139
4.2. Resultados y discusión .....	140
4.2.1. Materiales conductores .....	140
4.2.2. Fluoruros.....	142
4.2.3. Molécula orgánica EP-PTCDI.....	151
4.3. Conclusiones.....	158
Capítulo 5: Intercambio de carga entre un ión y películas conductoras, semi-conductoras y aislantes .....	161
5.1. Transferencia de carga en la colisión de iones con superficies .....	162
5.2. Resultados y discusión .....	166
5.2.1. Carbono .....	166
5.2.2. Fluoruros.....	170
5.2.3. EP-PTCDI.....	175
5.3. Conclusiones.....	176
Conclusiones generales .....	179
Referencias .....	185
Agradecimientos.....	195
Listado de publicaciones.....	196
Listado de congresos.....	197

## Lista de Figuras

Figura 1: Esquema del funcionamiento de un microscopio STM .	28
Figura 2: Esquema de transmisión túnel para (A) estados ocupados – polarización negativa de la muestra y (B) estados desocupados – polarización positiva de la muestra.	28
Figura 3: Foto del microscopio VT AFM 25 DRH marca Omicron instalado en el laboratorio del Grupo de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche.	33
Figura 4: Esquema de las diferentes zonas del interior de la cámara de STM.	33
Figura 5: 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.	34
Figura 6: A) Modo corriente constante para una superficie con densidad de estados homogéneos. B) Circuito del lazo de retroalimentación.	37
Figura 7: Esquema de un aparato de <i>etching</i> electroquímico para las puntas de STM.	38
Figura 8: A) Foto de la punta de W reflejada en la superficie de Si. B) Zoom de la parte A.	39
Figura 9: Diagrama de AFM.	40
Figura 10: Diagrama del Kevatrilo.	42
Figura 11: Esquema del arreglo electrónico de la técnica de TOF.	43
Figura 12: Espectro típico de TOF-DRS y TOF-ISS.	47
Figura 13: Geometría de la muestra para TOF-DRS: $\alpha$ , es el ángulo de incidencia, $\theta$ , el ángulo del detector, $\varphi$ , el ángulo azimutal y $n$ , es la normal de la superficie.	48
Figura 14: Diagrama de la pérdida de energía mediante la transmisión de iones a través de (a) una lámina delgada y (b) una película evaporada sobre la lámina delgada.	49
Figura 15: Distribuciones de energía del haz directo, luego de atravesar una lámina de Carbono, y luego de atravesar una lámina de Carbono con $\text{AlF}_3$ .	51
Figura 16: Diagrama del manipulador usado para la transmisión de iones a través de láminas delgadas.	52
Figura 17: Diagrama del método experimental para medir la fracción de iones.	54
Figura 18: Espectros de TOF de proyectiles totales, neutros e iones positivos y negativos.	56
Figura 19: Comparación esquemática entre (a) UPS y (b) XPS.	58
Figura 20: Diagrama de un sistema típico de PES.	58
Figura 21: Espectroscopía de electrones Auger.	63
Figura 22: (a) Esquema de potenciales moleculares; (b) Espectro del borde K de una molécula diatómica XY .	66
Figura 23: Ilustración esquemática de la orientación espacial de los orbitales $\pi^*$ y $\sigma^*$ en cuatro importantes grupos de moléculas .	67
Figura 24: Geometría experimental del experimento de NEXAFS.	70
Figura 25: Diagrama de la molécula orgánica EthylPropyl – PeryleneTetraCarboxDiImide (EP-PTCDI).	72
Figura 26: (a) Diagrama y (b) foto del evaporador de celda Knudsen.	72
Figura 27: Dependencia de la corriente de calefacción que circula por la muestra de Silicio vs. el tiempo para los <i>flashes</i> de limpieza para la preparación de la reconstrucción $7 \times 7$ .	77

Figura 28: Esquema de la estructura atómica del Si (111)-(7×7) . Los átomos negros son los denominados <i>adatoms</i> , los gris claro los <i>restatoms</i> y los demás pertenecen a capas inferiores.....	95
Figura 29: Imagen STM de la superficie de Si para estados desocupados (24×22.5 nm <sup>2</sup> , 1 V, 0.05 nA) y parámetros estructurales de la estructura del Si (111).....	96
Figura 30: Escalones (50×50 nm <sup>2</sup> , 2 V, 0.1 nA). Inset: Zoom del escalón. (b) Perfil de alturas para un escalón doble de Si (111).....	96
Figura 31: Si limpio, a) estados desocupados (15.5×15.5 nm <sup>2</sup> , 1 V, 0.05 nA) y b) estados ocupados (15.4×15.4 nm <sup>2</sup> , -1 V, 0.7 nA).....	97
Figura 32: Imagen STM de moléculas EP-PTCDI aisladas adsorbidas sobre Si (111)-(7×7). .....	98
Figura 33: Perfil de línea de la molécula en la posición (i) entre dos huecos centrales consecutivos y (ii) encima de un hueco central del Silicio. Los huecos centrales del Si (111)-(7×7) se indican con líneas verticales.....	99
Figura 34: Imágenes de STM tomadas sucesivamente cambiando la polaridad del voltaje (20×20 nm <sup>2</sup> ; (a) 1 V, (b) -1 V, (c) 1 V; 0.05 nA). También se observan las moléculas de EP-PTCDI adsorbidas en distintos sitios del Silicio. ....	100
Figura 35: Imágenes de STM para dosis medianas (≤ 1 MC) de EP-PTCDI realizadas (a) a temperatura ambiente (TA), (b) con el sustrato a 150 °C, y (c) luego de hacer un calentamiento a 500 °C de la muestra adsorbida a TA. Todas las imágenes son de 25×25 nm <sup>2</sup> .....	101
Figura 36: Islas de SiC sobre Si (111)-(7×7) (100×76 nm <sup>2</sup> , 2 V, 0.2 nA). Inset: Zoom de la superficie de Si (111)-(7×7) fuera de las islas.....	102
Figura 37: Imágenes de AFM de una película de 20 nm de EP-PTCDI crecida sobre una muestra de Silicio. ....	103
Figura 38: Imagen de STM de un escalón monoatómico donde las moléculas de EP-PTCDI empiezan a ordenarse (+3 V; 50 pA).....	105
Figura 39: Formación de islas con dominios ordenados de EP-PTCDI. (a) Escalón con la isla de moléculas ordenadas. (b) Ampliación de una isla ordenada. (+3 V; 50 pA). ....	105
Figura 40: (a) Imagen de STM correspondiente a una monocapa totalmente cubierta de moléculas auto-ensambladas de EP-PTCDI (+2.5 V; 50 pA). (b) La estructura de la celda unidad para la monocapa. ....	106
Figura 41: Resultados de los cálculos de DFT. (a) Configuración geométrica optimizada de una molécula aislada de EP-PTCDI; Vistas superior (b) y laterales (c-d) de la configuración geométrica optimizada de una monocapa de EP-PTCDI sobre Ag (111). Superficies de igual valor de densidad de carga espacial (isodensidad) de EP-PTCDI/Ag(111) (gris claro) y Ag (111) limpia (gris oscuro). Valores de isodensidad: (c) 2×10 <sup>-5</sup> y (d) 4×10 <sup>-2</sup> estados/volumen. ....	107
Figura 42: Imágenes de STM correspondientes al crecimiento de islas tridimensionales de EP-PTCDI para recubrimientos de alrededor de 4 MC (+3 V; 50 pA). ....	110
Figura 43: Imágenes de AFM de (a) 4×4 μm <sup>2</sup> y (b) 1×1 μm <sup>2</sup> de una película de EP-PTCDI de ~ 20 nm de espesor. Las flechas blancas en el panel (b) indican algunas regiones de la muestra donde las estructuras 3D no se llegan a juntar.....	111
Figura 44: (a) Espectros de TOF-DRS para EP-PTCDI depositada en Ag (111), también se muestra en la parte superior, las áreas de integración usadas para el panel (b).....	112

Figura 45: (a) Espectros de UPS que muestran la banda de valencia de evaporaciones de 0, 1.3 y 25.5 MC de EP-PTCDI en Ag (111). (b) Región ampliada de los espectros en (a) alrededor del nivel de Fermi (NF).	114
Figura 46: Densidad de estados proyectados (PDOS) para (a y b) una molécula de EP-PTCDI aislada, y (c y d) una monocapa de EP-PTCDI sobre Ag (111). (a) PDOS total de la molécula aislada (curva negra) y contribución de los grupos terminales -EP (zona sombreada). (b) PDOS total de la molécula aislada discriminada en las contribuciones de cada átomo. Gris: molécula total; Blanco: Carbono; Gris claro: Hidrógeno; Gris oscuro: Nitrógeno; y Negro con líneas diagonales: Oxígeno. (c) El área gris indica la diferencia entre el PDOS total y el de la Ag (curva negra punteada). La curva negra y el área negra sombreada son las contribuciones al PDOS de la molécula entera y de los grupos terminales -EP, respectivamente. (d) Igual que el gráfico (b) pero para la molécula adsorbida.	115
Figura 47: Espectros de XPS de C 1s, O 1s y N 1s medidos para 1.1, 1.9 y 20 capas de EP-PTCDI depositadas en Ag (111). Los espectros no están normalizados entre sí, no muestran resultados cuantitativos sino sólo cualitativos.	117
Figura 48: Resultados del ajuste de picos del espectro XPS de C 1s de una monocapa y una multicapa de EP-PTCDI adsorbido sobre Ag (111).	119
Figura 49: Espectros de NEXAFS para el borde de C 1s tomados en $\Psi_C$ igual a 0, 45 y 90° para 1.3 y 24.2 MC de EP-PTCDI en Ag (111).	120
Figura 50: Región ampliada de las estructuras A y B indicadas en la Figura 49.	122
Figura 51: Diagrama de la dependencia de polarización en las intensidades de las transiciones $\pi^*$ y $\sigma^*$ para una molécula plana $\pi$ -conjugada que se adsorbe paralela a la superficie del sustrato.	123
Figura 52: Intensidad de las transiciones $\pi^*$ medidas a diferentes ángulos $\Psi_C$ y normalizada con la intensidad de las transiciones $\pi^*$ para $\Psi_C = 90^\circ$ .	123
Figura 53: Espectros de TOF-DRS para diferentes temperaturas para una multicapa de EP-PTCDI en Ag (111).	126
Figura 54: Gráfico tridimensional de TOF-DRS de temperatura, tiempo de vuelo e intensidad (rango de colores: negro = intensidad cero, blanco = intensidad máxima).	126
Figura 55: Evolución de las intensidades (a) de los distintos picos en el espectro de TOF-DRS con la temperatura de la muestra para una multicapa de EP-PTCDI depositada en Ag (111), y (b) de la intensidad de la fotoemisión en el nivel de Fermi.	127
Figura 56: Espectros de UPS para una multicapa de EP-PTCDI crecida a temperatura ambiente en Ag (111) luego de ser calentada a las distintas temperaturas que se indican en la figura.	129
Figura 57: Espectros de XPS de C 1s, O 1s, y N 1s de una multicapa de EP-PTCDI calentada a 270 y 450 °C.	130
Figura 58: Imágenes de STM de una multicapa de EP-PTCDI luego de ser calentada a 210 °C (a) 2 V, 150 pA y (b) 2.5 V, 35 pA.	131
Figura 59: (a y b) Imágenes de STM de una multicapa de EP-PTCDI calentada a 400 °C (2.5 V, 25 pA y 2 V, 50 pA, respectivamente). (c) Diagrama de una molécula de perileno. (d) Celda unidad propuesta para el arreglo molecular observado en el panel (b).	132
Figura 60: Espectros de (a) TOF y (b) distribuciones de energías del haz directo y atravesando la lámina de Carbono.	141

Figura 61: Dependencia del poder de frenado de Carbono versus la velocidad media de los protones incidentes. También se muestran resultados de otros autores'' .....	141
Figura 62: Dependencia del poder de frenado de Plata versus la velocidad media de los protones. ....	142
Figura 63: Espectros de (a) TOF y (b) distribuciones de energías del haz directo, atravesando la lámina de Carbono y atravesando por la lámina de Carbono con $\text{AlF}_3$ .....	143
Figura 64: Pérdida de energía de la lámina de Carbono, la lámina de Carbono + $\text{AlF}_3$ y para la película evaporada de $\text{AlF}_3$ .....	144
Figura 65: Imagen de AFM que muestra la lámina de 230 Å de $\text{AlF}_3$ evaporada sobre un monocristal de Silicio ( $4.8 \times 4.8 \mu\text{m}^2$ ).....	144
Figura 66: Poder de frenado de la lámina de 230 Å de $\text{AlF}_3$ en función de la velocidad media del proyectil. La línea punteada se dibujó para guiar al ojo. ....	145
Figura 67: Poder de frenado de $\text{AlF}_3$ medido en función de la velocidad media del proyectil. Las líneas muestran los cálculos del poder de frenado según nuestro modelo para bajas velocidades usando los corrimientos de fase tomados del modelo DFT y los calculados desde la aproximación no lineal con diferentes velocidades (NLA). También se muestra el poder de frenado obtenido por el código SRIM para compuestos. ....	146
Figura 68: Espectros de (a) TOF y (b) distribuciones de energías del haz directo, atravesando la lámina de Carbono y atravesando por la lámina de Carbono con $\text{LiF}$ . ....	147
Figura 69: Imagen de AFM que muestra la lámina de 275 Å de $\text{LiF}$ evaporada sobre un monocristal de Silicio ( $4.8 \times 4.8 \mu\text{m}^2$ ).....	148
Figura 70: Pérdida de energía de la lámina de Carbono, la lámina de Carbono + $\text{LiF}$ y para la película evaporada de $\text{LiF}$ , en función de la energía incidente en cada lámina.....	148
Figura 71: Poder de frenado de la lámina de 275 Å de $\text{LiF}$ en función de la velocidad media del proyectil. También se muestran los resultados obtenidos recientemente por Draxler et al. ....	149
Figura 72: Poder de frenado de $\text{LiF}$ medido en función de la velocidad media del proyectil. Las líneas muestran los cálculos del poder de frenado usando nuestro modelo para bajas velocidades usando los corrimientos de fase tomados del modelo DFT y los calculados desde la aproximación no lineal con diferentes velocidades (NLA). También se muestra el poder de frenado obtenido por el código SRIM para compuestos. ....	150
Figura 73: Sección eficaz de frenado en función de la velocidad media del proyectil para $\text{LiF}$ y $\text{AlF}_3$ .....	151
Figura 74: Espectros de (a) TOF y (b) distribuciones de energías del haz directo, atravesando por la lámina de Carbono y atravesando por la lámina de Carbono con EP-PTCDI.....	152
Figura 75: Pérdida de energía de la lámina de 250 Å de Carbono, la lámina de Carbono + EP-PTCDI y para la película de 210 Å evaporada de EP-PTCDI.....	153
Figura 76: Pérdida de energía de la lámina de 225 Å de Plata, la lámina de Plata + EP-PTCDI y para la película de 210 Å evaporada de EP-PTCDI.....	153
Figura 77: Poder de frenado de la lámina de 210 Å de EP-PTCDI en función de la velocidad media del proyectil.....	154
Figura 78: Pérdida de energía y poder de frenado para la lámina de Plata en función de la cantidad de EP-PTCDI evaporado sobre la lámina para protones de 5 keV. ....	155

---

Figura 79: Poder de frenado de EP-PTCDI medido en función de la velocidad media del proyectil. Las líneas muestran los resultados del código SRIM, siguiendo la suma de Bragg y la aproximación CAB. También se muestran resultados del Carbono. ....	156
Figura 80: Poder de frenado de EP-PTCDI medido en función de la velocidad media del proyectil. Las líneas muestran los cálculos del poder de frenado usando nuestro modelo para bajas velocidades usando los corrimientos de fase tomados del modelo DFT y los calculados desde la aproximación no lineal con diferentes velocidades (NLA). También se muestran resultados del Carbono. ....	157
Figura 81: Sección eficaz de frenado en función de la velocidad media del proyectil para EP-PTCDI y Carbono. ....	158
Figura 82: Diagramas de energía de los posibles procesos de intercambio de carga para partículas frente a una superficie metálica. IR: ionización resonante, NR: neutralización resonante, qNR: neutralización casi-resonante, NA: neutralización Auger y DA: desexcitación Auger. ....	163
Figura 83: Procesos resonantes sobre superficies aislantes. ....	164
Figura 84: Espectro en energía para 4 keV de protones incidiendo sobre C. ....	167
Figura 85: Fracción de iones versus energía de salida para la lámina de Carbono. Se incluyen resultados de Battacharya et al. , Verbeek et al. y Bonetto et al. ' . ....	168
Figura 86: Diagrama de la densidad de estados del Carbono y los niveles de los estados electrónicos de $H^0$ , $H^+$ e $H^-$ . ....	169
Figura 87: Espectro de energía de protones que atraviesan una superficie de $AlF_3$ con una energía de salida de 1.7 keV. ....	170
Figura 88: Fracción de iones versus espesor de la lámina de $AlF_3$ . ....	171
Figura 89: Resultados de la fracción de iones respecto de la energía de salida para $AlF_3$ . También se muestran los resultados de J. Lugo et al. ' (JL). ....	172
Figura 90: Espectro de energía de protones que atraviesan una superficie de LiF con una energía de salida de 0.7 keV. ....	173
Figura 91: Fracción de iones de LiF versus energía de salida. ....	174
Figura 92: Fracción de iones totales versus espesor de una película de EP-PTCDI depositada en Ag para una energía inicial de protones de 4.6 keV. También se incluyen valores para Ag y C. ....	175

## Lista de Tablas

Tabla 1: Calibración de los coeficientes TPC para distintas escalas del TAC para una ganancia del multicanal de 2048. ....	44
--	----

## Resumen

En este trabajo se estudia el crecimiento de películas orgánicas e inorgánicas en diferentes sustratos, y la interacción de protones de baja velocidad con las mismas. En particular, se estudia el auto-ensamblado y la estabilidad térmica de moléculas orgánicas de EP-PTCDI en superficies de Si (111) y Ag (111) empleando numerosas técnicas de análisis de superficies (AES, UPS, XPS, NEXAFS, STM, AFM, TOF-DRS, TOF-ISS, DFT-VASP); y los procesos de pérdida de energía e intercambio de carga de protones al atravesar láminas delgadas de C, Ag, fluoruros ( $\text{AlF}_3$  y  $\text{LiF}$ ) y moléculas orgánicas (EP-PTCDI).

En el caso de la adsorción de moléculas de EP-PTCDI sobre el sustrato de Si (111)-(7×7), se observa que para bajas coberturas, las moléculas se adsorben aisladas entre sí, en distintos sitios de adsorción definidos. No se pudo obtener una condición en la cual las moléculas se auto-ensamblen: ni aumentando la cobertura, ni calentando el sustrato al momento de evaporar, ni calentando la muestra luego de adsorber las moléculas. Esto indica que la interacción molécula-sustrato es muy fuerte y mayor a la interacción molécula-molécula. Al formar películas delgadas (~ 20 nm), se observa que las moléculas se agrupan hasta formar islas tridimensionales (3D) que no se unen completamente entre ellas.

En el caso de la adsorción de EP-PTCDI sobre el sustrato de Ag (111), se observa que aún para muy bajas coberturas las moléculas empiezan a auto-ensamblarse acostadas casi planas, cerca a los escalones de la superficie hasta formar una monocapa ordenada. Para deposiciones de algunas pocas capas atómicas se observa que la película continúa creciendo ordenadamente, pero comenzando a formar islas 3D; y finalmente para las películas delgadas se observa la formación de islas 3D semiconductoras que no se unen completamente entre sí. La interacción molécula-sustrato (caso de la monocapa) es mayor a la interacción molécula-molécula (multicapa), pero menor que en el caso del sustrato de Silicio. Los cálculos realizados nos confirman la geometría de auto-ensamblado de la

primera monocapa y nos permiten interpretar las imágenes de STM y los espectros de UPS de la primera monocapa.

Los estudios de la desorción de multicapas de EP-PTCDI nos indican que para temperaturas superiores a 200 °C la molécula pierde los grupos terminales -EP junto con los átomos de O y N del núcleo de PTCDI, dejando sólo lo que parece ser el núcleo de Perileno de la molécula formando estructuras ordenadas en la superficie.

Para el estudio de interacción de iones con láminas delgadas y superficies, se realizan mediciones de la pérdida de energía de protones a bajas velocidades transmitidos a través de películas delgadas de LiF, AlF<sub>3</sub> y EP-PTCDI adsorbidas sobre láminas auto-soportadas de C y Ag. Los resultados del poder de frenado para LiF y AlF<sub>3</sub> muestran un umbral bien definido alrededor de una velocidad media del proyectil de 0.1 u.a. (debido al *gap* de energía propio de estos aislantes) y a partir de esta velocidad, un incremento lineal con la velocidad. En el caso de la película de EP-PTCDI, el poder de frenado sigue una dependencia lineal proporcional con la velocidad. Los resultados experimentales de los fluoruros y de las moléculas de EP-PTCDI se logran reproducir, sumando el poder de frenado respectivo de cada componente con su estequiometría correspondiente (regla de suma de Bragg), para velocidades por encima de ~ 0.3 y 0.2 u.a., respectivamente. Sin embargo, este modelo no reproduce el umbral en velocidades observado experimentalmente en los fluoruros, por lo que en este trabajo se desarrolló un modelo sin parámetros libres que considera a los electrones de valencia excitados como electrones libres, pero con una restricción en la sección eficaz de transporte que incluye una transferencia mínima de energía debida al *gap* de energía. Este modelo reproduce bien el comportamiento general y los valores absolutos del poder de frenado en todos los materiales estudiados, que incluyen aislantes con grandes *gaps* en energía, semiconductores con pequeños *gaps* en energía y conductores. El umbral en velocidades medido para los fluoruros se describe bien con este modelo.

Se completa el estudio de interacción de iones con láminas delgadas y superficies midiendo la fracción de iones transmitidos para cada sistema, y se discuten los resultados experimentales en base a consideraciones cualitativas de procesos de transferencia de carga resonante entre los estados electrónicos del proyectil y de los diferentes blancos. En el caso de las láminas de C se observa que la fracción de iones aumenta con la energía del proyectil. La fracción de iones totales crece desde 7% hasta 23% para 1 y 7.2 keV de energía de salida, respectivamente. La fracción de iones negativos es  $< 5\%$  en todo el rango energético. A diferencia del C, en el caso de  $\text{AlF}_3$  la fracción de iones totales es mayor, aproximadamente constante y aumenta para energías menores de 2 keV llegando a ser del 35% mientras que para energías entre 2 y 6.4 keV es del orden de 28%. La fracción de iones negativos es menor que en el caso de C, alrededor de 2%. En el caso de LiF; la fracción de iones totales varía entre 15 y 25% para energías de salida del proyectil entre 0 y 5.5 keV. La fracción de iones negativos crece con la energía de salida hasta un 4% y a partir de los 3 keV permanece constante. Finalmente, en el caso de las moléculas orgánicas, se realizan mediciones de la fracción de iones a una dada energía en función del espesor de la película de EP-PTCDI. Se observa que la fracción de iones en EP-PTCDI llega al equilibrio para espesores mayores a 80 Å.

Palabras claves: Adsorción, estabilidad térmica, poder de frenado, intercambio de carga, moléculas orgánicas, fluoruros.



## Abstract

In this work we study the growth of organic and inorganic films on different substrates, and the interaction of low velocity protons with the films. In particular, we study the self-assembly and thermal stability of organic molecules of EP-PTCDI on Si (111) and Ag (111) surfaces, using numerous surface analysis techniques (AES, UPS, XPS, NEXAFS, STM, AFM, TOF-DRS, TOF-ISS, DFT-VASP); and the processes of energy loss and charge exchange of protons traversing thin films of C, Ag, fluorides ( $\text{AlF}_3$  and  $\text{LiF}$ ) and organic molecules (EP-PTCDI).

In the case of the adsorption of EP-PTCDI molecules on the Si (111)-(7×7) substrate, we see that for low coverages, the molecules adsorb isolated from each other, in different defined adsorption sites. If we increase the adsorption dose, or adsorb the molecules on a hot substrate or do a posterior annealing of the evaporated sample, we don't get a condition where the molecules self-assemble. This indicates that the molecule-substrate interaction is stronger than the molecule-molecule one. When we form thin films (~ 20 nm), we see that the molecules group together until they form three-dimensional (3D) islands that do not coalesce completely.

In the case of the adsorption of EP-PTCDI molecules on a Ag (111) surface, we still see that for low coverages the molecules start to self-assemble lying almost flat near the surface steps until they form an ordered monolayer. For depositions of some atomic layers, we see that the film continues growing orderly, but starts to form 3D islands, and finally for thin films we see the formation of 3D semiconductor islands that don't coalesce completely. The molecule-substrate interaction (monolayer case) is bigger than the molecule-molecule interaction (multilayer case), but smaller than in the case of the Silicon substrate. The calculations performed confirm us the geometry of the self-assembled first monolayer and allow us to interpret the STM images and UPS spectra of the first monolayer.

The desorption studies of the EP-PTCDI multilayer indicate us that for temperatures above 200 °C, the molecule loses its –EP endgroups together with the O and N atoms of the PTCDI nucleus, leaving only what seems to be the Perylene nucleus of the molecule forming ordered structures on the surface.

For the interaction of ions with thin films and surfaces study, we have performed energy loss measurements of low velocity protons traversing through thin films of LiF, AlF<sub>3</sub> and EP-PTCDI adsorbed on self-supported C and Ag foils. The stopping power results for LiF and AlF<sub>3</sub> show a well defined velocity threshold around a mean ion velocity of 0.1 a.u. (due to the energy *gap* characteristic of these insulators) and from this velocity, a linear increase with velocity. In the EP-PTCDI case, the stopping power follows a linear dependence with the ion velocity. The experimental results of the fluorides and of the EP-PTCDI molecules are explained by Bragg's additivity rule for velocities above ~ 0.3 and 0.2 a.u., respectively. However, this model doesn't reproduce the velocity threshold observed for the fluorides this is why in this work we develop a parameter-free model that considers the excited valence electrons as free electrons, but with a restriction in the transport cross section that includes a minimum energy transfer due to the energy *gap*. This model reproduces quite well the general behaviour, and the absolute values of the stopping power in all the studied materials, that include big energy *gap* insulators, small energy *gap* semiconductors and conductors. The velocity threshold measured for fluorides is also well described by this model.

We complete the interaction of ions with thin films and surfaces study by measuring the ion fraction transmitted for each system, and we discuss the experimental results based on qualitative considerations of charge transfer resonant processes between the projectile electronic states and the different targets. In the case of C films, we see that the ion fraction increases with the projectile energy. The total ion fraction increases from 7% to 23% for 1 and 7.2 keV exit energy, respectively. The negative ion fraction is small (< 5%) in all the energy range. Unlike the Carbon case, in the AlF<sub>3</sub> case, the total ion fraction is bigger, approximately constant and increases for energies smaller than 2 keV up to 35% whereas

for energies between 2 and 6.4 keV is around 28%. The negative ion fraction is smaller than in the case of Carbon, around 2%. In the LiF case, the total ion fraction varies between 15 and 25% for projectile exit energies between 0 and 5.5 keV. The negative ion fraction grows with the exit energy up to 4% and from 3 keV it stays constant. Finally, in the organic molecules case, we perform experiments of the ion fraction for a given energy as a function of the EP-PTCDI film thickness. We find out that the ion fraction in EP-PTCDI reaches equilibrium for thicknesses higher than 80 Å.

Keywords: Adsorption, thermal stability, stopping power, charge exchange, organic molecules, fluorides.



## Introducción general

Desde sus orígenes, más de 100 años atrás, las investigaciones sobre los procesos físicos y químicos que ocurren en superficies y películas delgadas han jugado un papel relevante en el desarrollo de nuevos materiales, en temas de catálisis <sup>1</sup>, y más recientemente el conocimiento y control de estos procesos ha contribuido <sup>2</sup> en la fabricación de sistemas a escala nanométrica: en microelectrónica, en la industria aeroespacial y en el análisis ambiental. Las superficies no sólo son de interés en desarrollos tecnológicos, son también un medio preferido en procesos de evolución biológica, donde las complejas interacciones entre moléculas orgánicas y superficies dan lugar a procesos de selección, catálisis, adsorción, pasivado y reacciones químicas, que son esenciales a la vida, y que a pesar de su gran complejidad son inspiradoras de nuevos desarrollos tecnológicos. Al ampliarse el campo de las aplicaciones, las superficies de interés se diversifican, se tornan cada vez más complejas y la información requerida resulta más específica y más difícil de obtener.

En el área de fabricación de sensores, de dispositivos electrónicos, y de máquinas electromecánicas en la escala de los nanómetros, se requiere de la combinación de materiales metálicos, aislantes y semiconductores, que tengan buena adherencia entre sí, con propiedades ópticas u electrónicas específicas, que el crecimiento de una capa sobre la otra sea epitaxial, y para algunas aplicaciones que se conozca su sensibilidad a radiaciones ionizantes. Encontrar materiales con tales propiedades es una tarea de investigación actual, donde para el caso de los aislantes, los fluoruros son buenos candidatos.

En esta tesis se propone investigar el crecimiento de películas ultradelgadas, desde la adsorción atómica hasta la formación de espesores nanométricos y posteriormente, su estabilidad térmica <sup>3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10</sup> y los mecanismos de transferencia de energía de protones atravesando películas ultradelgadas aislantes y semiconductoras en el rango de bajas velocidades ( $v \ll 1$  u.a.) <sup>11, 12, 13</sup>. Como complemento se estudiarán los procesos de intercambio de carga que ocurren entre el proyectil y las superficies estudiadas <sup>13</sup>.

Respecto del tema de crecimiento de películas ultradelgadas se propone estudiar la adsorción de moléculas orgánicas funcionalizadas derivadas del Perileno sobre superficies metálicas y semiconductoras. El ensamblado de este tipo de moléculas en sólidos y superficies semiconductoras y conductoras es de interés por sus potenciales aplicaciones a una diversidad de dispositivos optoelectrónicos <sup>14</sup> ya que los mismos forman cristales semiconductores orgánicos donde, por ejemplo, las propiedades ópticas dependen del ordenamiento de las películas que forman. En esta tesis se estudiarán las distintas etapas de la adsorción por evaporación de *N,N'*-bis(1-ethylpropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide (EP-PTCDI) en ultra alto vacío, desde moléculas aisladas hasta multicapas auto-ensambladas, tratando de determinar las condiciones de temperatura y velocidad de evaporación para formar estructuras autoorganizadas, las dependencias con la temperatura del sustrato durante la evaporación y luego de formada la capa, cómo es su interacción con los diferentes sustratos y su estabilidad en temperatura. Se estudiarán también los sitios posibles de adsorción. Las moléculas serán depositadas en superficies monocristalinas de Si (111)-(7×7) y Ag (111); y las técnicas de análisis comprenderán tanto espectroscopías electrónicas y de iones, absorción de rayos X, y microscopías de sonda local (microscopía de fuerza atómica y de efecto túnel).

El estudio de la pérdida de energía de iones en aislantes, y del intercambio de carga en condiciones de transmisión de láminas delgadas autosoportadas, se desarrolló en colaboración con el grupo de Stopping del Centro Atómico Bariloche (Dres. N.R. Arista, G.H. Lantschner y J.C. Eckardt). La mayoría de los trabajos previos que estudian la interacción de iones con materiales aislantes ha sido enfocado en el estudio del poder de frenado de óxidos <sup>15, 16</sup> y algunos fluoruros <sup>17</sup>, pero a velocidades medias y altas, es decir para velocidades mayores que 1 u.a.. Poco se ha estudiado sobre el frenado de iones livianos a bajas velocidades <sup>18, 19</sup> siendo interesante lo que ocurre justo en el límite de bajas velocidades,  $v < 0.2$  u.a., en el cual se discute sobre los efectos de la presencia del *gap* de energía en la posibilidad de excitar electrones y en la dependencia del poder de frenado con la velocidad media del proyectil. Este efecto en gases ha demostrado la presencia de un

umbral de energía de los proyectiles incidentes <sup>20</sup>, pero para el caso de sólidos se ha visto sólo un alejamiento de la dependencia lineal con la velocidad media obtenida para el caso de blancos metálicos. Este trabajo tiene como objetivo investigar teórica y experimentalmente el efecto del *gap*, midiendo el poder de frenado en distintos fluoruros (LiF y AlF<sub>3</sub>) depositados sobre láminas autosoportadas de Carbono, en el rango de energías intermedias (< 40 keV) y tan bajas como sea posible alcanzar con el acelerador (< 2 keV). También se estudió el poder de frenado de láminas de semiconductores orgánicos como el EP-PTCDI que tiene un *gap* mucho más pequeño que en el caso de los aislantes.

Dentro de los modelos teóricos que se utilizaron, están el modelo que sigue la regla de suma de Bragg con y sin una aproximación que toma en cuenta los enlaces químicos de la molécula. Este modelo se utilizó para el caso de los fluoruros y para el caso del semiconductor orgánico. También se desarrolló un modelo sin parámetros libres que considera los electrones de valencia de la superficie en estudio, como electrones libres, pero con una restricción en la sección eficaz de transporte que incluye una transferencia mínima de energía debida al *gap* de energía. Ambos modelos se compararán para las diferentes superficies AlF<sub>3</sub>, LiF y EP-PTCDI.

En el caso del intercambio de carga, el estudio en aislantes también es escaso, y muchos de ellos han sido realizados en dispersión rasante de iones a muy bajas energías <sup>21, 22</sup> o en condiciones de retro-dispersión como los obtenidos previamente en nuestro laboratorio <sup>23</sup>. En esta tesis se complementaron los estudios de interacción de iones con sólidos iniciando un estudio de los diferentes procesos de transferencia de carga mediante la transmisión de protones a través de láminas delgadas de Carbono, fluoruros y semiconductores, en un rango de energías bajas e intermedias (1-40 keV). Los resultados experimentales obtenidos son comparados con diferentes modelos teóricos obtenidos de la literatura.

El esquema de esta tesis es el siguiente, el Capítulo 1: tendrá una descripción de cada técnica experimental utilizada: microscopías de efecto túnel (STM) y de fuerza atómica (AFM), espectroscopías de iones mediante el análisis de tiempo de vuelo (TOF-ISS, TOF-

DRS y por transmisión), espectroscopías de fotoemisión de luz ultravioleta (UPS) y de rayos X (XPS) y espectroscopía de electrones Auger (AES) y espectroscopía de absorción de rayos X (NEXAFS). También se describe el método de deposición de las moléculas y la preparación de los distintos sustratos. En el Capítulo 2:, se explican los diferentes modelos teóricos utilizados: la teoría de funcional densidad (DFT), el modelo Viena ab-initio Simulation Program (VASP) usado para modelar las moléculas de EP-PTCDI sobre la Ag (111) (los cálculos fueron realizados por la Dra. Maria Luz Martiarena), los distintos modelos utilizados para calcular el modelo de frenado, el modelo de Bragg y el modelo que incluye al *gap* de energía como limitación en la sección eficaz de transporte, y el método con el que se calculó la distribución de velocidades para cada sistema. En el Capítulo 3:, mostraremos los resultados de la adsorción de moléculas de EP-PTCDI sobre Si (111) y Ag (111) y la estabilidad térmica de una película delgada de estas moléculas. En el Capítulo 4:, se hará una comparación entre los resultados experimentales y teóricos del poder de frenado para protones atravesando películas delgadas de C, Ag, AlF<sub>3</sub>, LiF y EP-PTCDI. En el Capítulo 5:, mostraremos los resultados experimentales de la fracción de iones de Hidrógeno al atravesar láminas delgadas de Carbono, AlF<sub>3</sub>, LiF y EP-PTCDI.

## Capítulo 1: Técnicas experimentales

Para los diferentes estudios que se realizaron en esta tesis empleamos una importante cantidad de técnicas de análisis de superficies que describiremos a continuación. Éstas se encuentran instaladas en el grupo de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche (Argentina) y en la línea BEAR del Sincrotrón Elettra de Trieste (Italia), cuya utilización fue posible gracias a los convenios de cooperación científica establecidos entre el grupo de Bariloche y los grupos del Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires de l'Université Paris-Sud en Orsay (Francia) y del Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente de la Università di Modena e Reggio Emilia en Modena (Italia).

El laboratorio de Interacción de Iones con Superficies del Centro Atómico Bariloche se formó a principios de 1990, dedicándose al estudio de los procesos físicos y químicos que ocurren en superficies tales como adsorción de átomos y moléculas, crecimiento de películas metálicas, aislantes, y orgánicas, y al estudio de diversos procesos que ocurren durante la interacción de iones con superficies. Actualmente cuenta con dos laboratorios de análisis de superficies que describiremos a continuación, y que junto con el laboratorio de espectroscopías electrónicas conforman actualmente el Grupo de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche.

El primero de los laboratorios, al cual nos referiremos como Kevatrito, posee 3 cámaras de ultra alto vacío (UHV) que están conectadas a un acelerador de iones que trabaja de 1 a 100 keV. Estas cámaras contienen espectrómetros de iones para análisis de masa y de energía por tiempo de vuelo (TOF-ISS y TOF-DRS) y/o espectrómetros de electrones. La cámara que usamos para nuestros experimentos, además de estas facilidades, tiene la posibilidad de realizar espectroscopía de electrones Auger (AES), espectroscopía de fotoelectrones inducida mediante radiación ultravioleta (UPS) resuelta en ángulo, y muy recientemente se instaló un sistema de difracción de electrones lentos de baja energía (LEED) con detectores *channelplates* que puede operar a muy bajas corrientes para

facilitar el estudio de sistemas aislantes y orgánicos minimizando el daño por radiación. Todas las cámaras cuentan con facilidades para limpieza *in situ* por *sputtering* y distintos evaporadores para realizar deposiciones de diferentes materiales (celdas Knudsen, válvulas de dosificación, etc.).

El otro laboratorio, posee dos microscopios: un AFM/STM de la marca Park Scientific que opera en aire, y un sistema de análisis que trabaja en UHV marca OMICRON que tiene además de las técnicas STM y AFM, un LEED retráctil. La característica distintiva de este último equipamiento es que permite obtener imágenes variando la temperatura de la muestra desde 25 a 1500 K, lo cual lo hace adecuado para estudiar *in situ*, la estabilidad de las películas delgadas ante cambios de temperaturas, y en particular, transiciones de fases que ocurren en superficies. Además cuenta con celdas Knudsen para hacer la evaporación de moléculas *in situ*.

Por otro lado la línea de luz BEAR del sincrotrón Elettra tiene cámaras UHV de análisis y preparación de muestras con la posibilidad de realizar experimentos de absorción de rayos X (NEXAFS) y espectroscopías de fotoelectrones inducidas por radiación ultravioleta (UPS) y de rayos X (XPS).

Mediante la combinación de estas técnicas se pretende tener información de la composición elemental de los elementos adsorbidos en la superficie (TOF-ISS, TOF-DRS, AES, XPS), sus propiedades electrónicas (XPS, UPS, fracción de carga de proyectiles dispersados), sus propiedades estructurales y morfológicas (AFM, STM, NEXAFS) y su capacidad de absorber energía por irradiación con partículas cargadas (espectroscopía de energía por TOF).

En lo que sigue haremos una descripción detallada de cada técnica utilizada: STM, AFM, análisis de masas por TOF-ISS y TOF-DRS, análisis de energía y estados de carga por TOF, UPS, XPS, AES y NEXAFS.

## 1.1. Microscopías

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

Desde su invención en 1982 por Binnig, Rohrer, Gerber y Weibel<sup>24,25,26</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 Rohrer, sus inventores, fueron merecedores del premio Nóbel en 1986. El STM hace posible observar el arreglo individual de átomos y moléculas en el espacio real e investigar propiedades físicas y químicas relacionadas al comportamiento de los electrones de la superficie. La Figura 1 muestra un esquema del funcionamiento de un STM. Acercando la punta a la muestra a una distancia menor que 1 nm y aplicando una diferencia de potencial,  $V$ , entre ambas, el solapamiento de las funciones de onda permite el “tuneleo” cuántico, produciendo una corriente eléctrica que se establece entre la punta y la muestra. 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  $A$  es una constante de amplitud,  $\Phi$ , la función trabajo promedio de la punta y la muestra y  $d$ , la separación entre la punta y la muestra. Usualmente, la punta es barrida 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.

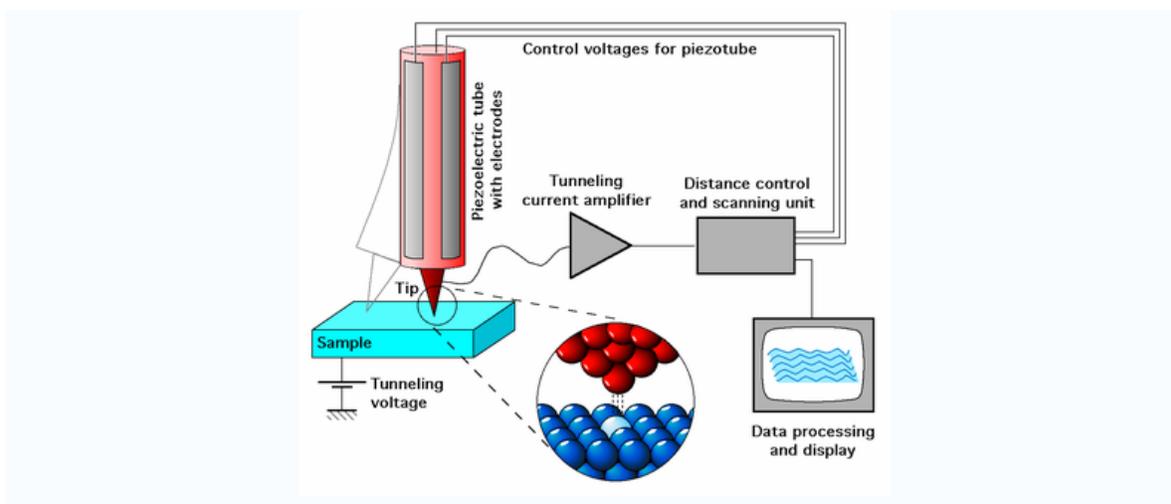


Figura 1: Esquema del funcionamiento de un microscopio STM <sup>27</sup>.

Como se muestra en los esquemas de la Figura 2, dependiendo de la polaridad del potencial aplicado a la muestra (negativo o positivo), los electrones podrían pasar desde la superficie a la punta (o viceversa) por lo que mediremos estados ocupados y desocupados de la muestra, respectivamente. Generando así imágenes en las cuales sólo contribuyan electrones en alguno de dichos estados electrónicos.

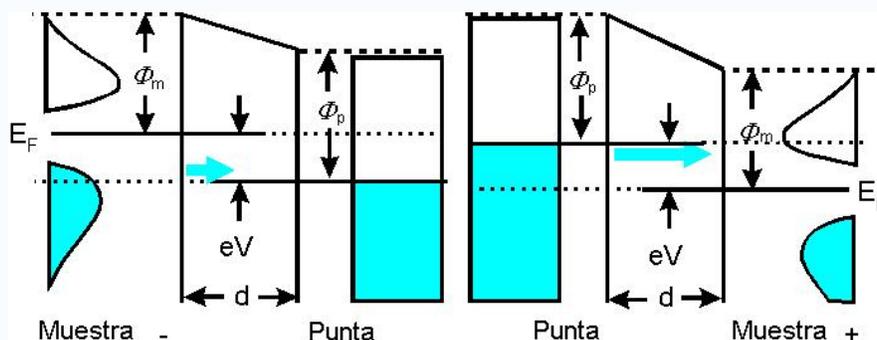


Figura 2: Esquema de transmisión túnel para (A) estados ocupados – polarización negativa de la muestra y (B) estados desocupados – polarización positiva de la muestra.

En materiales conductores donde no existe una dependencia 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.

### *Efecto túnel*

En física clásica un electrón no puede penetrar ni atravesar una barrera de potencial si la energía cinética,  $E$ , de éste es menor que el potencial de la barrera,  $\Phi$ . En mecánica cuántica 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 unidimensional de altura,  $\Phi$ , y ancho,  $d$ , situada en  $0 < z < d$ , la solución general de la función de onda del electrón en todo el espacio es:

$$\Psi(z) = \begin{cases} Ae^{ikz} + Be^{-ikz} & z \leq 0 \\ Ce^{\kappa z} + De^{-\kappa z} & 0 \leq z \leq d \\ Fe^{-ikz} + Ge^{ikz} & z \geq d \end{cases} \quad (\text{E. 1})$$

$$\text{donde } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \text{ y } \kappa = \frac{\sqrt{2m(\Phi - E)}}{\hbar}.$$

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 desde la izquierda, el coeficiente  $F$  se anula. Entonces, el coeficiente de transmisión resulta

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

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<sup>28</sup> se aplica un pequeño voltaje  $V$  para que, debido al campo eléctrico, la transmisión de los electrones resulte en una corriente túnel  $I$ . 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:

$$\Phi = \frac{\Phi_m + \Phi_p}{2}.$$

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  $\kappa \approx \sqrt{2m\Phi} / \hbar$ .

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

$$I_T = G_0 \cdot e^{-2\kappa \cdot (z - z_e)} \cdot V \quad (\text{E. 3})$$

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  $z_e$  ( $\sim 0.25$  nm). Landauer estimó teóricamente el valor de  $G_0$  obteniendo un valor universal de  $77.48 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$  que corresponde al cuanto de conductancia<sup>29</sup>

La ecuación 3 es particularmente interesante porque 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:  $I \sim 1$  nA,  $V \sim 0.7$  V y  $\Phi \sim 5$  eV y despejamos la distancia  $z - z_e$  de la ecuación 3

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

obtenemos un valor de  $z - z_e = 0.46$  nm que nos daría una separación entre los átomos de la punta y de la muestra de 0.71 nm para un  $z_e$  de 0.25 nm.

Otra forma más completa de resolver la corriente túnel proviene del enfoque de Bardeen<sup>30</sup> que utiliza la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo donde la corriente túnel resulta:

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

Por lo tanto la corriente túnel está dada por una combinación de la densidad de estados local de la muestra y la punta, con un peso definido por el elemento de matriz de túnel  $M$ . En este análisis, existe una restricción que 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 (Regla de Oro de Fermi). En el caso de un potencial negativo en la muestra, los estados ocupados de la misma generan la corriente de electrones, 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 éstos se extienden más lejos en el vacío.

Para facilitar el cálculo de la corriente túnel, se utiliza la aproximación de Tersoff-Hamann. 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>31</sup> propusieron describir los estados electrónicos de la punta mediante una onda esférica centrada en la posición  $R$  del centro de la punta <sup>28</sup>. En esta aproximación, la corriente túnel para todo  $V$  es proporcional sólo a la densidad de estados electrónicos locales de la muestra:

$$I_T(V, d) \propto \int_0^{|eV|} \rho_m(E_F + \varepsilon, \vec{R}) d\varepsilon. \quad (\text{E. 5})$$

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.

### *Método experimental*

El microscopio de efecto túnel que se utilizó a lo largo de todas las mediciones fue un microscopio Omicron VT AFM 25 DRH <sup>32</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 1500 K 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 1500 K y la caracterización del orden superficial mediante la técnica de difracción de electrones lentos (LEED).

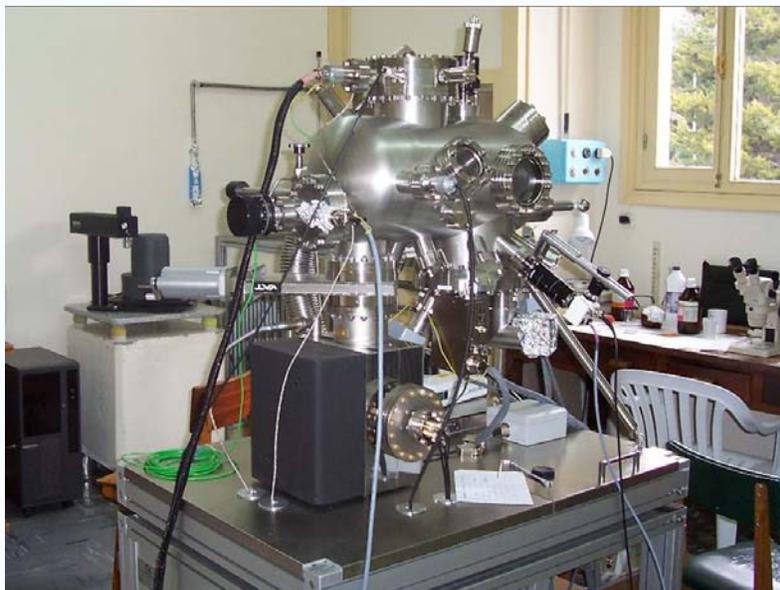


Figura 3: Foto del microscopio VT AFM 25 DRH marca Omicron instalado en el laboratorio del Grupo de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche.

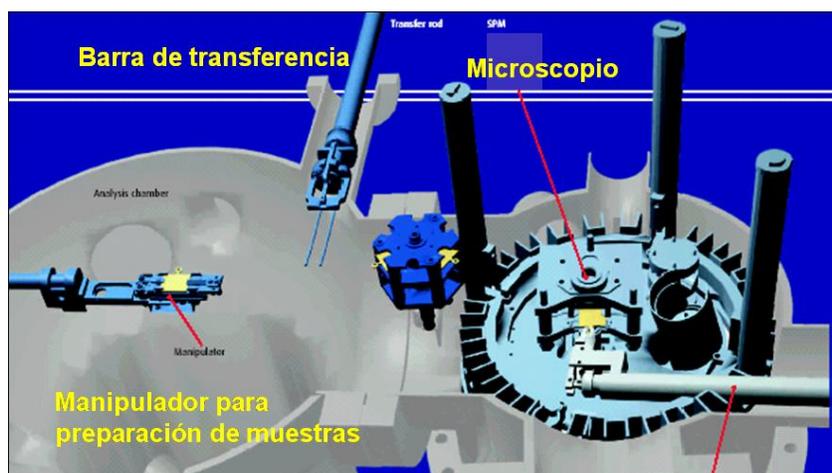


Figura 4: Esquema de las diferentes zonas del interior de la cámara de STM.

La Figura 3 muestra una foto del microscopio y la Figura 4 muestra un esquema de las diferentes zonas del interior de la cámara que aloja al microscopio. A la izquierda de la

cámara está ubicado el manipulador, situado 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. Una característica del mismo es que tiene adosado un calefactor que permite calentar las muestras para preparar la superficie o para realizar los estudios de adsorción y desorción a distintas temperaturas. También se distinguen la barra de transferencia que permite introducir y sacar puntas y muestras desde la cámara de intercambio que opera normalmente entre  $10^{-7}$  y  $10^{-9}$  Torr a la cámara del microscopio que opera a  $10^{-10}$  Torr; y la mano mecánica que permite manipularlas desde la zona de la barra de transferencia al manipulador y de la cámara de preparación al dispositivo de almacenamiento o al microscopio en sí.

En la Figura 5 se muestra una foto del interior de la zona de preparación de muestras. En la parte inferior de la izquierda se ve uno de los evaporadores (una celda Knudsen) utilizado para estudiar la adsorción de moléculas orgánicas en superficies. En el costado derecho, a  $45^\circ$  respecto de la horizontal, se encuentra el cañón de iones que se utiliza para hacer *sputtering* (fuera de la imagen), y en la parte inferior de la imagen se puede observar la mano mecánica. En el centro de la foto se muestra una muestra de Silicio en el manipulador que permite preparar la superficie para obtener la reconstrucción  $7 \times 7$ .



Figura 5: 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.

La adquisición de imágenes se realizó mediante el programa Matrix versión 1.4 de la empresa Omicron <sup>32</sup>. Este programa genera distintas salidas de datos comenzando el barrido rápido de la superficie desde la parte inferior de la imagen y va completando línea por línea hasta llegar a la parte superior (dirección de barrido lento hacia arriba). 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 (dirección de barrido lento hacia abajo). 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 y de bajada, y los que miden la corriente túnel,  $I_t$ , de subida y de bajada. Además, para cada caso se obtienen dos imágenes que corresponden a las adquiridas cuando la punta se desplaza en la dirección de barrido rápido desde izquierda a derecha y desde derecha a izquierda.

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, como se describirá más adelante). 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 aplicado entre la punta y la muestra 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.

El programa usado para el procesamiento de imágenes fue el Scanning Probe Image Processor Versión 4.4.3.0 de Image Metrology<sup>33</sup> (SPIP). Al importar una imagen de Matrix al SPIP lo primero que se hace es filtrar la imagen para restar un fondo 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, etc. 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.

Existen dos modos de operación, el modo “corriente constante” y el modo “altura constante”. El modo de operación “corriente constante o topográfico” implica trabajar con una corriente túnel constante que se logra mediante un lazo (*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. 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 barrido. Traducido a distancias entre átomos, para una superficie con densidad de estados uniformes, la distancia relativa entre los átomos de la punta y los 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.

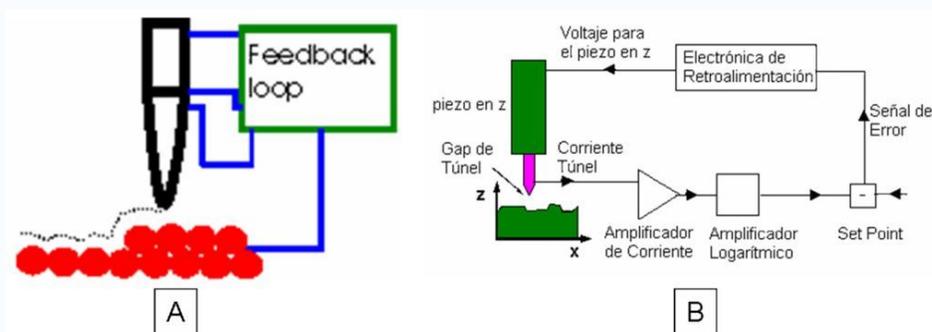


Figura 6: A) Modo corriente constante para una superficie con densidad de estados homogéneos. B) Circuito del lazo de retroalimentación.

En el modo “altura constante” 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. 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 el sistema de retroalimentación no se encuentra activo.

### *Fabricación de una punta para el STM*

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 7). Este proceso consiste en usar una solución de 10% de hidróxido de sodio (NaOH), introducir entre 1 y 3 mm de alambre de W y mediante un circuito eléctrico hacer circular una corriente a través del alambre. Los parámetros que se deben controlar para fabricar 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  $\sim 8.5$  V, una corriente de corte de 0.25 A y una distancia de inmersión de 1mm. Con estos parámetros, el borde del alambre formará una punta tipo cono.

Luego de tener una punta, se le enjuaga con alcohol isopropílico y 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 8). 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 dispersión de iones de Ar 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.

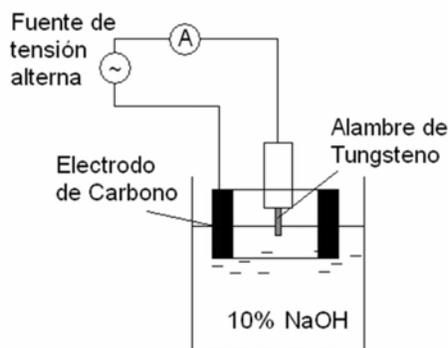


Figura 7: Esquema de un aparato de *etching* electroquímico para las puntas de STM.

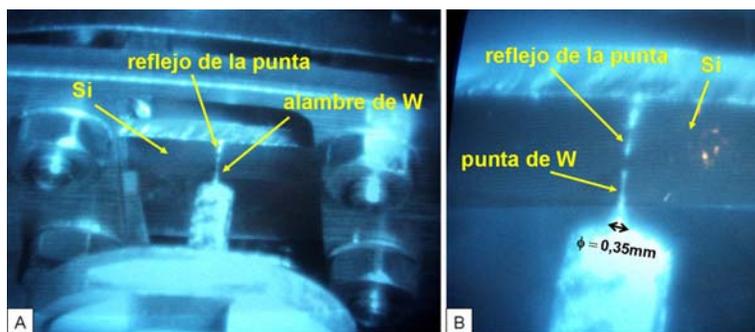


Figura 8: A) Foto de la punta de W reflejada en la superficie de Si. B) Zoom de la parte A.

### 1.1.2. Microscopio de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica al igual que el STM pertenece a la familia de los microscopios de barrido de punta, y fue desarrollado en 1986 por Binnig, Quate y Gerber con el objeto de lograr imágenes de resolución nanométrica similares a las obtenidas con el microscopio de efecto túnel, pero que no estuviera limitado a muestra conductoras <sup>34</sup>. El AFM es una de las herramientas más importantes para obtener imágenes, medir y manipular materia en el rango de la nanoescala, y tiene la particularidad de poder barrer la punta sobre las muestras tanto en vacío como bajo condiciones naturales (sea aire o agua).

En el AFM la punta de prueba se encuentra tallada en el extremo de una viga flexible (*cantilever*). Tanto la punta como la viga son típicamente de Silicio o Nitruro de Silicio y el punto de contacto es del orden de los nanómetros. Cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra, las fuerzas que se producen entre la punta y la muestra llevan a la deflexión de la viga que sigue la ley de Hooke, es decir, que la fuerza en el extremo de la misma es proporcional al desplazamiento vertical. Dependiendo de la situación, las fuerzas que se miden en el AFM pueden deberse a la fuerza de contacto, fuerzas de van der Waals, fuerzas capilares, enlaces químicos, fuerzas electrostáticas, fuerzas magnéticas, etc.

El sensor de deflexión consiste en hacer reflejar la luz de un láser desde la parte posterior de la viga flexible en la posición de la punta hasta un fotodetector sensible en posición (PSPD). Mientras que la viga se flexiona, la posición del punto del láser reflejado en el PSPD, cambia. Este cambio en posición nos proporciona una medida de cuánto ha sido flexionada la viga y por consiguiente la fuerza ejercida.

El AFM que se utilizó en la tesis (AutoProbe CP de la marca Park Scientific) trabaja en el modo de contacto a fuerza constante, es decir, que mide las fuerzas repulsivas entre los átomos de la punta de prueba y los átomos en la superficie de la muestra y la deflexión de la viga se usa como señal de retroalimentación para que el sistema mantenga esta deflexión constante (fuerza constante). Este movimiento vertical se traduce en la topografía de la superficie y se usa para generar una imagen de la superficie.

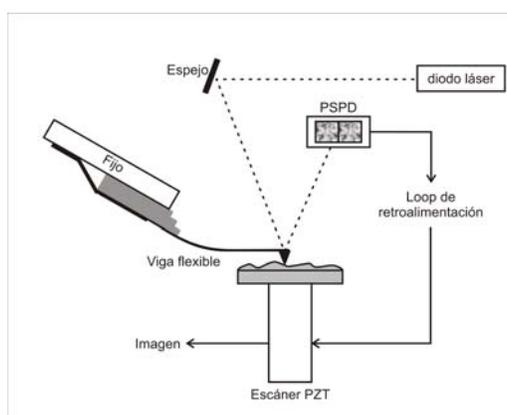


Figura 9: Diagrama de AFM.

El rango del escáner en  $(x, y)$  es de  $5 \times 5 \mu\text{m}$  con resolución atómica cuando se trabaja en barridos menores de  $250 \text{ nm}$ , y el rango en el eje  $z$  (vertical) es de  $1.5 \mu\text{m}$  con una resolución menor que  $0.5 \text{ \AA}$ . Usamos puntas de Silicio del tipo Ultralevers de  $0.6 \mu\text{m}$  que tiene una resolución nominal de  $2 \text{ nm}$ . Durante todas las adquisiciones de imágenes se usó una fuerza de  $2 \text{ nN}$  y una frecuencia de barrido por línea de  $2$  a  $4 \text{ Hz}$ .

## **1.2. Espectroscopías de iones con análisis de energía por tiempo de vuelo**

Las espectroscopías de iones con análisis de energía mediante la técnica de tiempo de vuelo se realizaron en el laboratorio Kevatrilo del Grupo de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche. Este laboratorio cuenta con una línea de análisis que parte de un acelerador de iones, que brinda un haz de iones monoenergético, seleccionado en masa y bien colimado, y llega a una cámara de análisis de superficies en UHV (condición indispensable cuando se trabaja con superficies que requieren estar libres de contaminantes) en la cual se alojan las muestras a estudiar y los detectores de partículas.

La producción de iones se realiza mediante un campo de radio frecuencia y luego éstos se aceleran mediante una diferencia de potencial hasta la energía deseada. El método está ampliamente explicado en las referencias 35 y 36. Como se ve en el diagrama del equipo (Figura 10), a la salida del analizador tenemos un imán que selecciona el haz eligiendo la relación carga-masa. Para obtener una presión en el rango del ultra-alto-vacío en la cámara de análisis que se encuentra a 230 cm del imán deflector, usamos un bombeo diferencial que permite bajar la presión de  $10^{-4}$  Torr en la ampolla de ionización hasta  $10^{-9}$  Torr en la cámara. Este bombeo se realiza con diferentes bombas, tanto difusoras, iónicas, de sublimación de Ti y turbomoleculares ubicadas en puntos estratégicos de la línea. También debemos procurar tener un haz bien colimado, por eso tenemos distintos diafragmas y cuchillas móviles que permiten colimar el haz de distintas maneras dependiendo del experimento a realizar. Típicamente el haz se reduce a 1-2 mm de diámetro con una divergencia angular  $< 0.6^\circ$ .

La cámara UHV fue construida en  $\mu$  metal y trabaja a una presión de  $10^{-9}$  Torr. El sistema de vacío de la cámara cuenta con una bomba difusora conectada a una bomba mecánica que logra el vacío inicial hasta  $10^{-7}$  Torr mientras que una bomba iónica luego de hornear la cámara llega a la presión deseada de  $10^{-9}$  Torr. Esta cámara posee distintas facilidades para el análisis de superficies: un cañón de iones para limpieza de las muestras (por *sputtering*

con Argón), un cañón de electrones, una lámpara de Helio, un analizador semi-esférico de electrones, dos evaporadores de celda Knudsen, un dispositivo de difracción de electrones lentos (LEED), un manipulador que permite rotar la muestra  $360^\circ$  alrededor del eje del manipulador y  $180^\circ$  entorno del ángulo azimutal y un detector de iones que permite variar el ángulo de dispersión entre  $0$  y  $70^\circ$ .

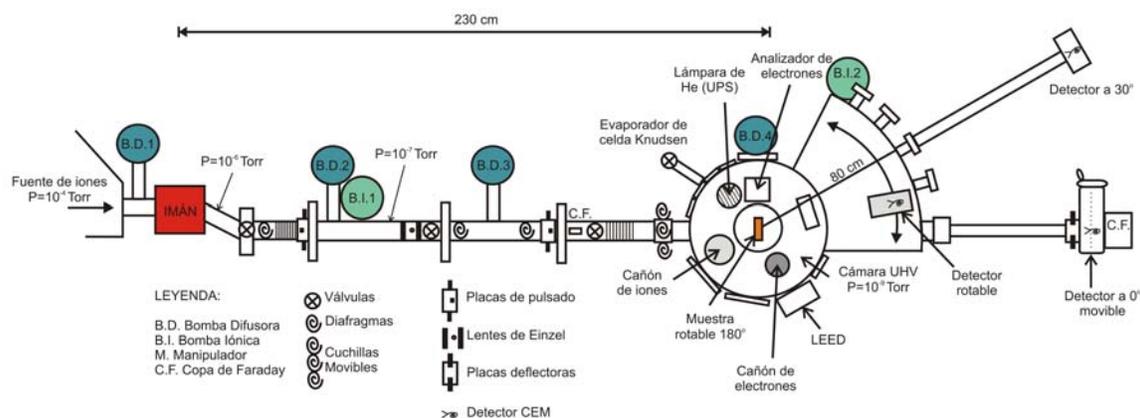


Figura 10: Diagrama del Kevatrío.

La técnica de tiempo de vuelo consiste en medir el tiempo que tardan las partículas desde que chocan con la muestra hasta que llegan al detector. Lo primero que se necesita para analizar por medio de tiempo de vuelo, es transformar al haz inicial en un tren de pulsos. Esto se logra mediante un par de placas planas paralelas puestas paralelas a la línea de transmisión del haz a una distancia fija de la posición de la muestra. A una de estas placas se le aplica un potencial positivo de  $50\text{ V}$  para desviar el haz por completo, mientras que la otra placa se polariza con una señal periódica cuadrada que varía entre  $0$  y  $100\text{ V}$  (ésta se obtiene de un generador de pulsos). Posterior a las placas paralelas se pone un par de cuchillas móviles que permite variar el ancho del haz. En los flancos de bajada y subida de la señal periódica cuadrada, el haz es barrido a través de las cuchillas obteniendo un tren de pulsos. De esta manera se obtienen dos pulsos de iones, uno angosto (asociado al flanco de bajada) y uno ancho (asociado al de subida) que inciden sobre la muestra y depende del experimento que deseemos hacer podemos escoger o uno u otro.

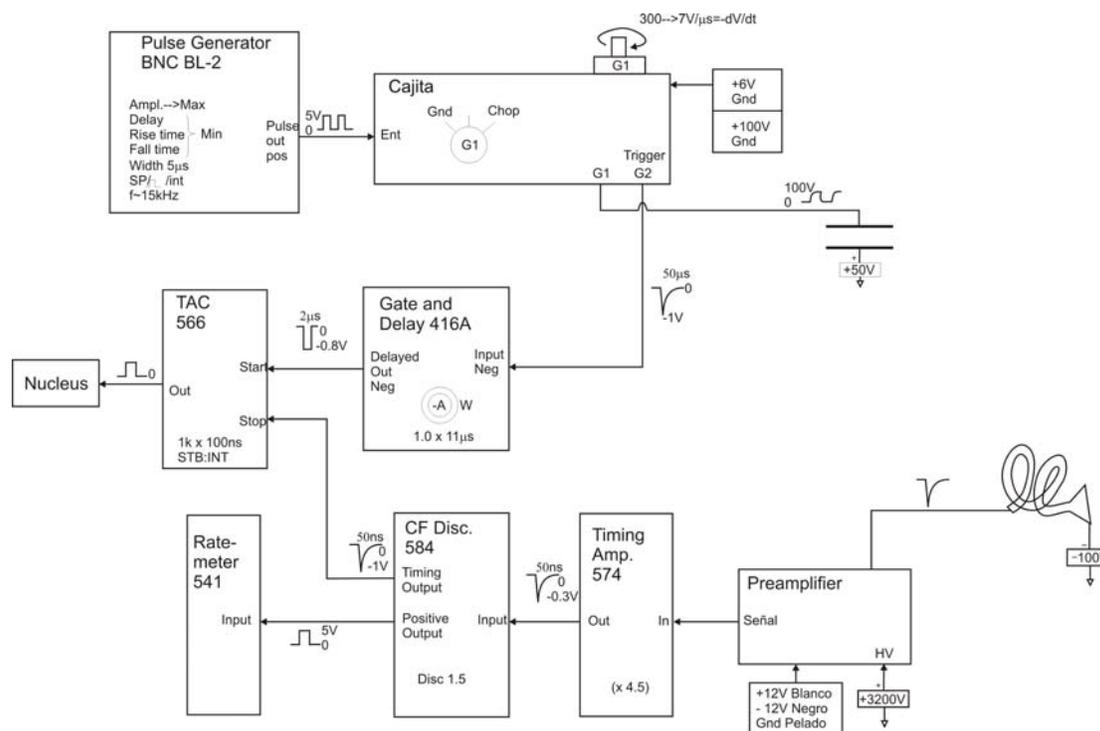


Figura 11: Esquema del arreglo electrónico de la técnica de TOF.

El tiempo de vuelo de las partículas que salen de la muestras se mide mediante un conversor de tiempo a amplitud (TAC) que produce una señal de amplitud proporcional al tiempo transcurrido entre dos pulsos. El pulso de inicio que dispara el TAC se genera en el flanco de bajada de la señal que pulsa el haz luego de ser retardado para sincronizarse con el momento en que los iones llegan a la superficie. El pulso de parada se obtiene de la señal de salida del detector producida cuando una partícula lo alcanza luego de recorrer una distancia conocida. La señal temporal generada por el TAC se adquiere con una tarjeta multicanal PCAIII de la empresa ORTEC, que produce un histograma con la cantidad de eventos detectados para un dado tiempo. De esta manera se puede calcular la velocidad como el cociente entre el tiempo medido con el TAC y la distancia muestra-detector, y por ende, su energía cinética.

La calibración de los coeficientes de tiempo por canal (TPC) o de canal por tiempo (CPT) para cada escala del TAC si usamos una tarjeta multicanal con ganancia de 2048 canales se resume en la Tabla 1. Esta calibración nos permite calcular la diferencia de tiempo  $\Delta t$  entre  $N$  canales consecutivos para cualquier escala del TAC y cualquier ganancia  $G$  de la tarjeta multicanal (número de canales que mide la señal del TAC) mediante la relación:  $\Delta t = N \times TPC \times 2048 / G$ . Por ejemplo, si se quiere medir el tiempo entre 100 canales consecutivos cuando uso el TAC en la escala de 2000 ns en una ventana de 256 canales, el tiempo resulta 722 ns.

$\Delta t$ tiempo/ $\Delta$ canal	50 ns	100 ns	200 ns
$\times 1$	---	---	$0.0954 \pm 0.0001$
$\times 10$	$0.2252 \pm 0.0003$	$0.4533 \pm 0.0006$	$0.9026 \pm 0.0003$
$\times 100$	$2.267 \pm 0.001$	$4.567 \pm 0.002$	$9.111 \pm 0.004$
$\times 1K$	$22.64 \pm 0.02$	$45.51 \pm 0.05$	$90.77 \pm 0.09$
$\times 10K$	$226 \pm 1$	$458 \pm 4$	$887 \pm 44$

Tabla 1: Calibración de los coeficientes TPC para distintas escalas del TAC para una ganancia del multicanal de 2048.

A partir de lo descrito anteriormente, se puede medir el tiempo de vuelo de las partículas relativo a dos estructuras presentes en el espectro de tiempo de vuelo. Sin embargo, para medir los tiempos absolutos se debe tomar algún espectro conocido como referencia dado que el retardo de sincronización (tiempo cero) no se conoce de antemano. En los experimentos de dispersión de iones en superficies (capítulo 1.2.1) calibramos el tiempo 0 identificando alguno de los picos observados con una masa conocida. En el caso de los experimentos de transmisión de iones donde se mide la pérdida de energía y la fracción de iones, usamos el espectro del haz directo como referencia (cuando el haz incidente no pasa por ninguna lámina y llega directamente al detector) como referencia, según se explicará en las secciones correspondientes (capítulos 1.2.2 y 1.2.3).

En lo que sigue describiremos tres espectroscopías de iones usadas para diferentes experimentos. En el capítulo 1.2.1 se describirá la espectroscopía de iones dispersados o de

átomos emitidos usada en el estudio de la adsorción de moléculas orgánicas sobre Ag. En el capítulo 1.2.2 veremos el método de transmisión de iones utilizado para medir la pérdida de energía en películas delgadas de metales, fluoruros y semiconductores orgánicos. Y finalmente en el capítulo 1.2.3 se describirá el método de transmisión de iones para el caso de fracción de iones.

### **1.2.1. Espectroscopía de iones dispersados y de átomos emitidos (TOF-ISS y TOF-DRS)**

Las espectroscopías de iones dispersados (ISS) y de átomos emitidos (DRS) <sup>36, 37</sup> consiste en irradiar una superficie con un haz de iones monoenergético, colimado y discriminado en masa en el rango de pocos keVs de energía. La interacción entre el haz de iones y los átomos de la muestra da como resultado que algunos de los iones incidentes sean reflejados por la superficie y algunos átomos de la muestra sean emitidos fuera de la superficie. Los átomos reflejados y emitidos de la superficie que sufren colisiones casi simples tienen energías cinéticas más o menos bien definidas en el rango de los pocos keVs. Éstos son analizados en un ángulo de dispersión definido por un multiplicador de electrones ubicado a una distancia conocida mediante técnicas de tiempo de vuelo (TOF). La técnica TOF permite medir el tiempo que tarda la partícula en recorrer esa distancia y así, lo que se obtiene es la velocidad de la partícula. Dado que el proceso de dispersión depende de la masa del átomo blanco, de la masa y energía del proyectil incidente, y de los ángulos de observación; conocidas las características del haz y la geometría de detección, la técnica nos provee un espectro de masas de los átomos que constituyen la superficie. El análisis de los resultados de estas espectroscopías es relativamente simple ya que las energías de los proyectiles dispersados ( $E_p$ ) y de los átomos blancos emitidos ( $E_b$ ) en un proceso de colisión simple se pueden determinar con mecánica clásica mediante las siguientes ecuaciones que resultan de plantear la conservación de la energía y el impulso total durante la colisión:

$$E_p = E_0 \left( \frac{M_1}{M_1 + M_2} \right)^2 \left( \cos \theta_1 \pm \sqrt{\left( \frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2 \theta_1} \right)^2 = KE_0 \quad (\text{E. 6})$$

donde  $M_1$  y  $M_2$  son las masas del proyectil y del blanco respectivamente,  $\theta_1$ , el ángulo de dispersión del átomo del proyectil emitido y  $K$  es el factor cinemático. Para el caso en que  $M_1 < M_2$  el signo de la raíz es positivo solamente, mientras que en el caso en que  $M_1 > M_2$  ambos signos valen y hay un ángulo máximo de dispersión.

En forma similar podemos hallar la energía final  $E_2$  del átomo blanco emitido:

$$E_b = E_0 \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta_2 = TE_0 \quad (\text{E. 7})$$

donde  $T$  es el factor de transferencia de la partícula de la muestra y  $\theta_2$ , el ángulo de dispersión del átomo de la muestra.

Las técnicas de ISS y DRS hacen referencia a la medición de la energía del ión dispersado  $E_p$  y del átomo blanco emitido  $E_b$ , respectivamente.

La Figura 12 muestra un espectro típico de TOF donde podemos identificar los picos provenientes de los átomos blancos emitidos de H, C y Ag, de dispersión simple (SS) de Ar en Ag y de dispersión múltiple (MS) de Ar en Ag identificados a partir de las ecuaciones que determinan  $E_1$  y  $E_2$ .

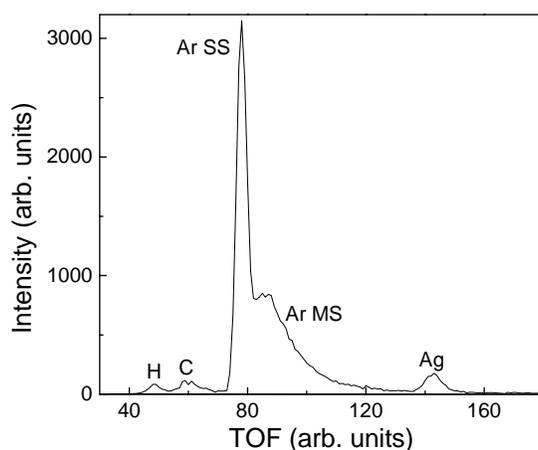


Figura 12: Espectro típico de TOF-DRS y TOF-ISS.

El haz de iones utilizado en estas técnicas es un haz monoenergético de Argón de 4.2 keV colimado a través de las distintas cuchillas y diafragmas de la línea hasta llegar a la cámara de análisis con una divergencia menor que  $0.1^\circ$ .

El análisis de tiempo de vuelo de las partículas dispersadas y emitidas se llevó a cabo con un haz pulsado a 30 kHz y con un ancho temporal de 50 nseg. Los sistemas de detección están basados en multiplicadores de electrones ubicados a ángulos de dispersión fijos, o en un sistema móvil, como se describe en la referencia 37. El sistema móvil permite medir los espectros TOF como una función continua del ángulo de dispersión en un rango de  $0-70^\circ$ , usando un tubo de vuelo con un par de *channelplates* montados en cascada a 75 cm de la muestra. También se cuenta con otro detector del tipo *channeltron* ubicado a un ángulo de dispersión fijo de  $30^\circ$  con un camino de vuelo de 176 cm. Dado que los ángulos de detección son fijos, los ángulos  $\theta_1$  y  $\theta_2$  de las ecuaciones 6 y 7 son los mismos, de ahora en más llamaremos  $\theta$  al ángulo de dispersión.

Para estos experimentos la cámara de análisis cuenta con un manipulador de muestras que puede rotar alrededor de su eje para variar el ángulo de incidencia de los iones respecto de la superficie, y también permite rotar la muestra en su ángulo azimutal mientras se

mantiene fijo el ángulo de dispersión. Un esquema de esta geometría se muestra en la Figura 13.

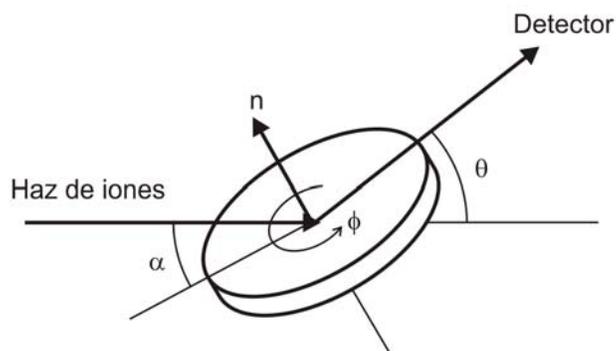


Figura 13: Geometría de la muestra para TOF-DRS:  $\alpha$ , es el ángulo de incidencia,  $\theta$ , el ángulo del detector,  $\phi$ , el ángulo azimutal y  $\mathbf{n}$ , es la normal de la superficie.

### 1.2.2. Transmisión de iones – Pérdida de energía

Las mediciones de pérdida de energía de protones en distintos materiales se realizaron mediante el método de transmisión de iones a través de láminas delgadas usando la siguiente relación:

$$\Delta E = E_{final} - E_{inicial} \quad (E. 8)$$

De esta manera obtenemos la energía que el ión proyectil perdió al atravesar la lámina en estudio. La Figura 14 muestra un diagrama del trayecto de los iones al atravesar la lámina delgada con sus respectivas energías tanto en el caso de una lámina sola como en el caso de la misma lámina con una película delgada de otro material adsorbida sobre una de las caras de la lámina inicial. Ya que nuestro objetivo es medir la pérdida de energía de una película delgada adsorbida sobre nuestro sustrato metálico autosoportado en el portamuestra, necesitamos medir primero la energía final,  $E_1$ , de los protones atravesando la lámina del

sustrato y luego medir la energía final,  $E_2$ , de los protones atravesando la lámina del sustrato con la película delgada del material evaporado. De esta manera, las pérdidas de energía en el sustrato y en la lámina evaporada resultan:  $\Delta E_{10} = E_1 - E_0$  y  $\Delta E_{21} = E_2 - E_1$ , respectivamente.

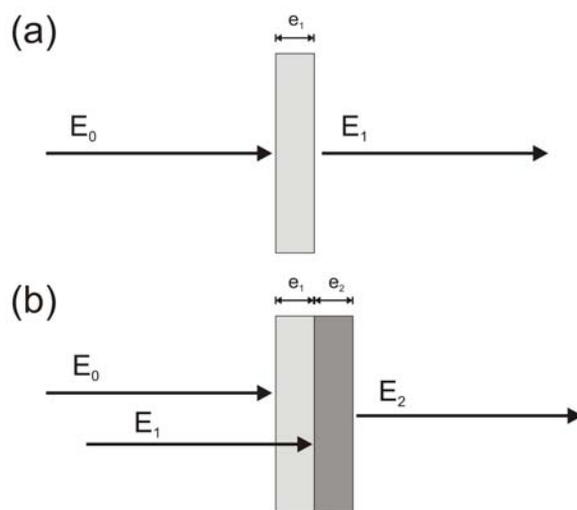


Figura 14: Diagrama de la pérdida de energía mediante la transmisión de iones a través de (a) una lámina delgada y (b) una película evaporada sobre la lámina delgada.

Los espectros de TOF se midieron para el haz directo, el haz transmitido a través de la lámina del sustrato auto-soportado, y a través de la lámina del sustrato con la película delgada del material evaporado. Para hacer el análisis en energías, debemos convertir los espectros de TOF “ $F(t)$  vs.  $t$ ” en distribuciones de energía “ $G(E)$  vs.  $E$ ” para permitir la determinación directa de la posición en energía y así evaluar los valores de frenado. La relación entre las distribuciones de tiempo y las de energía se obtiene de las siguientes ecuaciones:

$$E = \frac{1}{2} M_p \left( \frac{L}{t} \right)^2 \quad (\text{E. 9})$$

y

$$G(E) = F(t) \left( \frac{t^3}{M_p L^2} \right) \quad (\text{E. 10})$$

donde  $L$  es la longitud del tubo de vuelo (distancia muestra-detector) y  $t$  el tiempo de vuelo correspondiente. Tal como se comentó en el capítulo 1.2 el tiempo de vuelo medido con el TAC debe ser calibrado, tanto la ganancia por canal para cada escala, como el tiempo cero que depende de la energía de la partícula incidente, de la forma de onda del pulsado, de los retardos propios de la cadena de detección, etc.

Como la determinación del canal de tiempo cero *Canal 0* depende de diferentes parámetros que son en principios engorrosos de determinar para cada medición, se optó por definirlo midiendo un espectro TOF del haz directo cuya energía  $E_0$  es conocida. Con la ecuación 9 se puede determinar el tiempo correspondiente a  $E_0$ , y con la calibración realizada al sistema de medición se determina el canal que corresponde al tiempo igual a cero. Para esto también fue necesario calibrar la lectura de energía  $E_D$  del panel del acelerador, lo que se hizo calibrando el divisor resistivo que lee la tensión de aceleración de los iones. El valor real de la energía resulta  $E_0[\text{keV}] = 0.013 + 0.967 \times E_D[\text{keV}]$ . Teniendo en cuenta que las partículas que se analizan son protones ( $M_p = 1$ ) y que la longitud de vuelo  $L = 1.586$  m, el tiempo  $t_0$  correspondiente a la energía  $E_0$  resulta

$$t_0[\mu\text{s}] = 3.625 / \sqrt{E_0[\text{keV}]}$$

por lo tanto

$$t = t_0 + (\text{Canal}_{\text{actual}} - \text{Canal}_0) \text{TPC}$$

y la energía correspondiente es finalmente

$$E[\text{keV}] = 3.625/t^2[\mu\text{s}]$$

En la Figura 15 mostramos los espectros obtenidos con protones de 4.4 keV transmitidos a través de una lámina de Carbono de 280 Å, y a través de la misma lámina evaporada con 230 Å de AlF<sub>3</sub> en la cara de salida de los iones, luego de haber sido convertidos a distribuciones de energía.

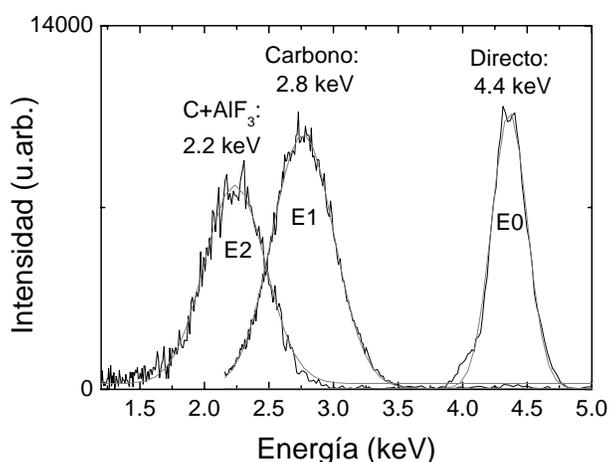


Figura 15: Distribuciones de energía del haz directo, luego de atravesar una lámina de Carbono, y luego de atravesar una lámina de Carbono con AlF<sub>3</sub>.

En los experimentos de frenado usamos haces de iones de H<sup>+</sup> y H<sub>2</sub><sup>+</sup> producidos por el cañón de iones Kevatrilo colimados para una divergencia angular < 0.1° con varias cuchillas móviles a áreas entre 0.1 y 2 mm<sup>2</sup>. Para las mediciones de TOF, el haz iónico fue pulsado con un par de placas paralelas a frecuencias del orden de los 40 kHz, resultando en tiempos de resolución entre 30 y 200 ns para energías del protón entre 1 y 20 keV, respectivamente. La densidad de corriente para el haz continuo y para el haz pulsado fueron menores a 500 y 1 pA/mm<sup>2</sup>, respectivamente. La detección se realizó con un multiplicador de electrones del tipo *channeltron* localizado al final de un tubo de vuelo de 1.586 m fijado a un ángulo de dispersión de 0° con una aceptación angular de ~ 0.2°.

Las láminas auto-soportadas se montaron en un manipulador que permite montar varias muestras simultáneamente. También cuenta con una balanza de cuarzo que sirve para medir *in situ* el espesor de las películas delgadas y calibrar los ritmos de deposición de los distintos evaporadores. Adicionalmente, se pusieron muestras testigos de Au y Si montadas con máscaras para poder medir el espesor evaporado con el AFM. Como se pretendía evaporar las películas sobre las láminas auto-soportadas, la balanza de cuarzo y las muestras testigos fue necesario agregar blindajes para que la evaporación sobre alguno de estos elementos no modificara el estado de los otros instalados en el mismo manipulador.

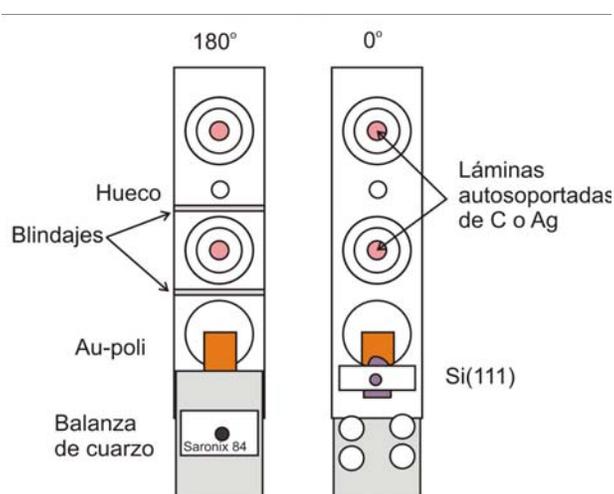


Figura 16: Diagrama del manipulador usado para la transmisión de iones a través de láminas delgadas.

Por más que el método TOF tiene una resolución en energía menor que las mediciones realizadas con un analizador electrostático, su sensibilidad es mayor porque es una técnica multicanal, y además se detectan tanto iones como átomos neutros. Los iones y átomos neutros también pueden ser medidos por separado para experimentos de fracciones de carga <sup>38</sup> (este tipo de experimentos se explicará en el próximo capítulo). Este método nos permite hacer mediciones de poder de frenado con fluencias tan pequeñas como  $10^{10}$  iones/cm<sup>2</sup> por cada espectro, produciendo daño indetectable en las películas aislantes y semiconductoras. Esto fue corroborado al comparar los resultados obtenidos en la misma muestra al comienzo y al final de una serie de mediciones.

La dependencia de la pérdida de energía en función de la energía incidente se obtiene de la siguiente forma: 1°) se obtiene un conjunto de mediciones de la pérdida de energía de la lámina del sustrato puro como función de la energía incidente primaria del protón  $E_0$ , los datos se ajustan mediante una curva polinomial. 2°) Se mide la pérdida de energía total después de haber evaporado la película delgada en estudio en función de la energía  $E_0$ . 3°) La diferencia entre los valores de los datos medidos para el sustrato más la película evaporada y los del ajuste polinomial nos dan la pérdida de energía en la película evaporada. Finalmente, cada conjunto de datos se grafica respecto a la energía del protón incidente sobre cada lámina, es decir,  $E_0$ , para la lámina del sustrato pura y para la lámina del sustrato más la película evaporada y  $E_1$ , para la película del material evaporado.

El poder de frenado,  $-dE/dx$ , se obtiene con la siguiente ecuación:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{\Delta E}{e} \quad (\text{E. 11})$$

donde  $e$  es el espesor de la lámina que atraviesa el proyectil y la sección eficaz de frenado,  $S$ , se obtiene mediante:

$$S = -\frac{1}{N_A} \frac{dE}{dx} \quad (\text{E. 12})$$

donde  $N_A$  es la densidad de número atómico del material del blanco.

### 1.2.3. Transmisión de iones – Fracciones de carga

Los experimentos de fracciones de carga se realizaron en condiciones similares a las de las mediciones de frenado, es decir, para las partículas que logran atravesar las láminas delgadas en un ángulo de dispersión igual a cero.

Como la fracción de carga depende de las condiciones de la superficie de salida del haz es importante tener presente la orientación de la lámina respecto del haz, sobre todo cuando la película ha sido depositada en la lámina auto-soportada. Por ejemplo, si a una de las caras de las láminas de Carbono le evaporamos alguno de los fluoruros y queremos medir la fracción de carga del material evaporado, entonces tenemos que orientar la muestra de tal modo que los protones incidentes atraviesen primero la lámina de Carbono y luego la película evaporada así la cara de salida será de la película evaporada y la fracción de carga medida será la del material evaporado. Y si queremos medir la fracción de carga del Carbono luego de que se le haya evaporado una capa de otro material en una de sus caras, tenemos que rotar en  $180^\circ$  al manipulador para que la cara de salida sea la del Carbono y así podemos medir la fracción de iones tanto para el Carbono como para el material evaporado a partir de la misma muestra. Esto se comprobó al hacer las mismas mediciones para la lámina de Carbono tanto en el sistema  $\text{AlF}_3/\text{C}$  como en el sistema  $\text{LiF}/\text{C}$ .

Para medir el estado de carga de las partículas que salen del blanco se cuenta con un dispositivo como el que se muestra en la Figura 17. El mismo consta de un par de placas paralelas alineadas con la dirección del haz, y un sistema que permite desplazar en la dirección perpendicular al haz de iones, un detector del tipo *channeltron*. Este detector puede exponerse directamente al haz, o esconderse del mismo.

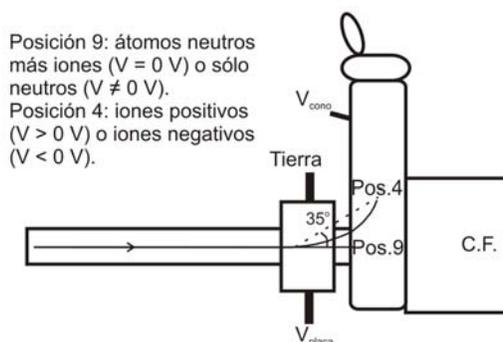


Figura 17: Diagrama del método experimental para medir la fracción de iones.

El método para medir la fracción de iones se describe a continuación.

- a) Primero se mide el total de iones más átomos neutros en la posición 9 con  $V_p = 0$  V. Esta posición corresponde al detector alineado con el haz a un ángulo de dispersión igual a cero, y se obtiene al dar nueve vueltas al sistema de desplazamiento del *channeltron* contándolas a partir de la posición más lejana al haz. Si  $V_p = 0$  V el campo eléctrico en las placas paralelas es nulo, y no existe deflexión de las partículas cargadas.
- b) Luego ponemos un voltaje determinado en las placas deflectoras que se encuentran en la entrada del detector. Se usa la siguiente ecuación  $V_p = (E_0 - \Delta E) \times 97.3$  V que depende de la energía inicial y de la pérdida de energía del blanco ( $\Delta E$  depende del espesor del blanco así como del material del cuál está hecho, estos valores se obtuvieron de las mediciones de pérdida de energía). De esta manera, obtenemos los potenciales que debemos poner en las placas para que sólo pasen los átomos neutros, y sean detectados en la posición 9. Si ponemos al detector en la posición 4, encontramos iones positivos o negativos dependiendo de la polaridad del potencial que pongamos. Se puede ver en la Figura 17 que si pongo un potencial positivo, los iones positivos se repelerán de esa placa y llegarán al detector en la posición 4.
- c) La metodología utilizada fue la de hacer mediciones en la posición 9 con y sin potencial en las placas deflectoras durante 450 segundos. Al poner potencial cero, obtenemos los iones más los átomos neutros y al poner el potencial correspondiente a la energía de entrada a las placas, obtendremos sólo los átomos neutros.
- d) Para distinguir entre iones positivos y negativos, lo que hacemos es mover al detector a la posición 4 y aplicar voltajes positivos y negativos en las placas deflectoras. Si ponemos potenciales positivos, medimos los iones positivos y si ponemos potenciales negativos, medimos iones negativos.
- e) Para obtener la fracción de carga total  $\Gamma^{iones}$  utilizamos dos métodos: uno es sumar los iones positivos ( $I^+$ ) y negativos ( $I^-$ ) obtenidos en la posición 4 y dividir la suma por la cantidad total de átomos neutros e iones ( $N + I$ ) medidos en la posición 9 con un voltaje cero ( $\Gamma^{iones} = \frac{I^+ + I^-}{N + I}$ ). El otro método es medir la cantidad de átomos neutros e

iones en la posición 9 ( $N + I$ ) con voltaje cero y luego aplicar el potencial necesario para desviar a los iones de la posición 9 y obtener sólo los átomos neutros ( $N$ ). En este caso, la fracción de iones total se obtiene al restar los átomos neutros del total de átomos neutros más iones:  $(N + I) - (N)$  y luego dividirlo por  $(N + I)$

$$(\Gamma_{iones} = \frac{(N + I) - N}{N + I}).$$

- f) Para obtener la fracción de carga de iones positivos o iones negativos se usa el primer método descrito en el punto anterior pero en lugar de usar la suma de  $I^+$  y  $I^-$ , usamos cada uno por separado y los dividimos entre  $(N + I)$ . De esta manera podemos discriminar entre iones positivos ( $\Gamma^+ = \frac{I^+}{N + I}$ ) y negativos ( $\Gamma^- = \frac{I^-}{N + I}$ ).

Empleando este método no solo se puede discriminar y evaluar las distintas fracciones de cargas para lo cual no es necesario que el haz sea pulsado; sino que si pulso el haz, se puede obtener además los espectros completos de tiempo de vuelo discriminados en carga tal como se muestran en la Figura 18.

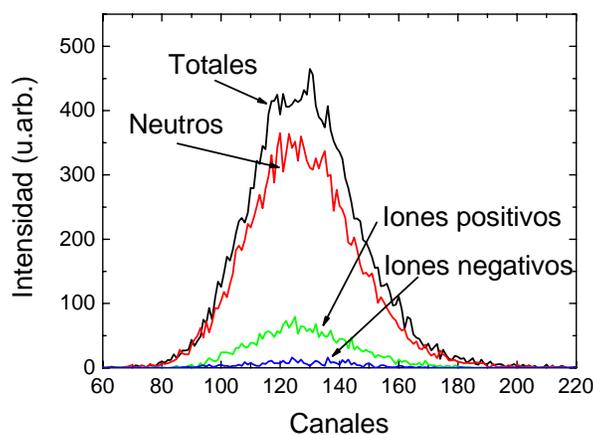


Figura 18: Espectros de TOF de proyectiles totales, neutros e iones positivos y negativos.

### 1.3. Espectroscopías de fotoelectrones

Las espectroscopías de fotoemisión (PES) <sup>39, 40, 41</sup> son técnicas muy importantes en el estudio de la estructura de bandas de los estados electrónicos ocupados. Estas técnicas son apropiadas para estudiar tanto las estructuras de banda del *bulk* (3D) como la de la superficie (2D) del material en estudio.

Las espectroscopías de fotoelectrones o de fotoemisión realizadas con fotones ultravioletas o con rayos X se basan en el conocido efecto fotoeléctrico explicado por Einstein en 1905 <sup>42</sup>. En estas técnicas el sólido es irradiado con fotones monocromáticos con energía  $h\nu$  que excitan sus electrones, y luego de recorrer espesores muy pequeños del material (unos pocos caminos libre medios), algunos escapan al vacío y algunos son analizados en energía por un analizador de energía que mide la energía cinética de los fotoelectrones. A partir de la energía cinética medida,  $E_c$ , y conociendo la energía del fotón incidente  $h\nu$ , podemos encontrar las energías de los orbitales del sólido (los estados de valencia o del core, dependiendo del valor de  $h\nu$ ) mediante la relación:

$$E_c = h\nu - E_l - \phi \quad (\text{E. 13})$$

donde  $E_l$  es la energía de ligadura del estado inicial (que es lo que queremos determinar) y  $\phi$  es la función trabajo del sistema que debe ser superada por los electrones para llegar al vacío. Todas las energías de un experimento de fotoemisión están convenientemente referidas al nivel de Fermi de la muestra.

Dependiendo de la energía cinética, el camino libre medio de los electrones en un sólido varía entre 5 Å hasta cientos de Ångstroms. En particular, para energías de fotoelectrones menores que 100 eV la técnica es altamente sensible a la superficie.

Dependiendo de la energía de los fotones incidentes se distinguen usualmente dos técnicas de análisis que describiremos en las próximas secciones: cuando se usa luz ultravioleta ( $h\nu$

$\sim 20\text{-}40\text{ eV}$ ) la técnica se conoce como UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), y cuando se usa radiación X ( $h\nu \sim 200\text{-}1500\text{ eV}$ ) se conoce como XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). En la Figura 19 se muestra un esquema de ambos procesos.

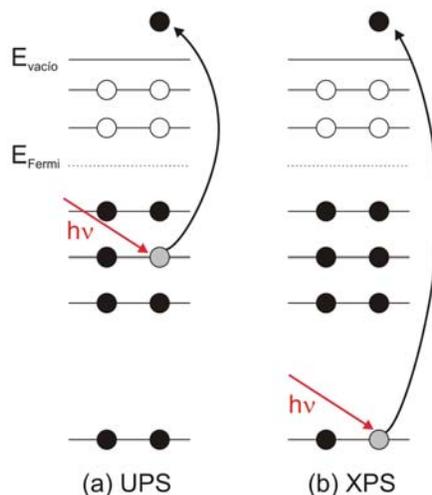


Figura 19: Comparación esquemática entre (a) UPS y (b) XPS.

Las partes esenciales para un experimento de fotoemisión son la fuente de luz monocromática, la muestra dentro de una cámara en UHV para mantener las condiciones de superficie limpia, y un analizador de energía de electrones.

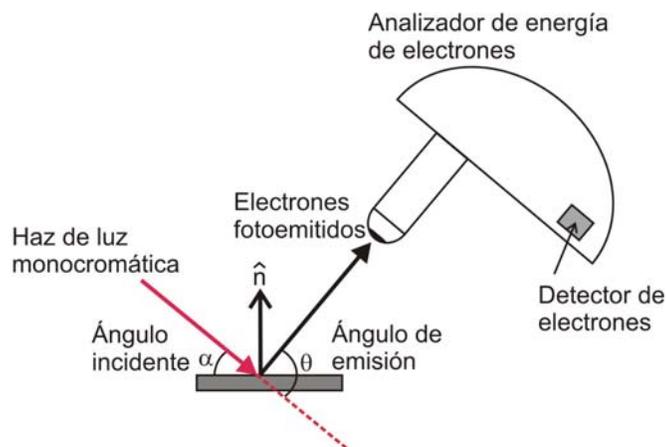


Figura 20: Diagrama de un sistema típico de PES.

### **1.3.1. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por luz ultravioleta (UPS)**

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por luz ultravioleta se usa para estudiar los niveles de valencia y los enlaces químicos, en especial el carácter ligante de los orbitales moleculares. El método fue desarrollado originalmente para moléculas en fase gaseosa por David W. Turner en 1962<sup>43</sup>. Luego, se modificó la técnica y se usó el láser UV para excitar la muestra para medir la energía de ligadura de los electrones en clusters moleculares gaseosos. Los electrones en las capas externas tienen bajas energías de ligadura y son estas capas las que incluyen a los electrones involucrados en las ligaduras químicas. Nuestro interés se centra en la naturaleza de los orbitales moleculares o de valencia que, a diferencia de los orbitales internos o niveles del carozo, no son característicos del átomo en particular sino de toda la molécula.

Las energías de ligadura de los orbitales externos no exceden los 50 eV y la mayoría de los orbitales moleculares de la banda de valencia tienen energías de ligadura menores a 25 eV. Es por esto que usualmente se emplean fuentes de fotones provenientes de las líneas de Helio, He I (21.22eV) y He II (40.8 eV) ya que tienen anchos pequeños, suficiente energía y una gran intensidad para la investigación de la mayoría de orbitales moleculares de interés. Sin embargo, en el presente, podemos obtener luz de sincrotrón de cualquier energía entre 10-100 eV. La luz sincrotrón nos permite variar en un continuo de energía y tiene mayor intensidad en comparación a las fuentes de He obtenidas en un laboratorio.

Como se comentó recién, existen dos posibles fuentes de luz ultravioleta monocromáticas: lámparas de descarga de gas y luz de sincrotrón. Las lámparas que se usan en los laboratorios convencionales para obtener una luz monocromática con energía adecuada para ver la banda de valencia del material, es la que utiliza gas de Helio para la descarga. Estas lámparas están conectadas a la cámara de UHV a través de un capilar con bombeo diferencial, que entrega luz ultravioleta a la superficie de la muestra. La línea espectral que

se usó en los experimentos de UPS realizados en Bariloche fue la de He I (21.22 eV) generada por una lámpara de la marca Thermo Electron Corporation modelo UVL-HI-321 ubicada a  $45^\circ$  respecto de la superficie. El analizador de electrones fue uno semiesférico de paso doble montado en una plataforma rotatable con el ángulo de observación puesto a lo largo de la normal de la superficie y trabajando con una resolución en energía del 1%.

La otra fuente de luz que usamos en los experimentos es la proveniente del sincrotrón de Trieste, que provee una fuente continua de fotones de energías de 10 eV hasta 10 keV. Para producir dicha radiación, partículas cargadas son inyectadas a un anillo en alto vacío desde un acelerador lineal con una velocidad cercana a la de la luz. Este anillo consiste de secciones curvadas unidas con partes rectas. Campos magnéticos fuerzan a los electrones acelerados a seguir la curvatura del anillo. Ese cambio angular de la velocidad produce una aceleración que clásicamente debe ser acompañada por la emisión de radiación de energía electromagnética. En un sincrotrón, dicha aceleración es necesaria para mantener a las partículas cargadas en una órbita cerrada. La aceleración angular resulta de la interacción de las partículas cargadas con el campo magnético. La radiación de sincrotrón es un espectro continuo y como tal, tiene una resolución menor que las líneas de Mg y Al- $\alpha$  que usamos en los laboratorios. Es por esto que se necesita usar un monocromador para tener una resolución comparable con las líneas mencionadas y como la intensidad es tan alta, el resultado final llega a ser una muy alta resolución. Sin embargo, no es fácil el acceso a esta radiación ya que no se puede construir en un laboratorio común y corriente.

En el sincrotrón, los experimentos se realizaron iluminando la muestra con fotones de 30 y 60 eV a un ángulo de incidencia de  $45^\circ$  y detectando los fotoelectrones emitidos en la dirección normal de la muestra con un analizador hemisférico (radio promedio de 66 mm) operado en el modo de energía de paso constante, con una resolución en energía de 300 meV.

### 1.3.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X fue desarrollada por Kai Siegbahn en 1957<sup>44</sup> y es usada para estudiar los niveles energéticos de los electrones del carozo atómico. Siegbahn la llamó espectroscopía de electrones para análisis químico (ESCA), dado que los niveles del carozo tienen pequeños corrimientos químicos dependiendo del entorno químico del átomo ionizado permitiendo determinar su estructura química. Por este trabajo Siegbahn recibió el premio Nóbel en 1981.

XPS es una técnica espectroscópica cuantitativa que mide la composición elemental y el estado químico de los elementos que existen en un material. Típicamente el espectro de XPS se obtiene al irradiar un material con un haz de rayos X producidos en ánodos de Magnesio o Aluminio mientras se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan con una profundidad máxima de 10 nm del material que se analiza. Ya que se trata de una técnica para medir propiedades superficiales del material, se requieren condiciones de ultra alto vacío. También se puede utilizar como fuente de luz (este es el caso en este trabajo), la luz de sincrotrón que permite variar la energía de la luz incidente en forma continua escogiendo una energía diferente para cada elemento que se quiere estudiar como se explicará más adelante.

La técnica de XPS es una técnica de análisis que puede ser usada para analizar la química de la superficie del material. Esta técnica detecta los elementos con número atómico  $Z$  mayor que 2. Esto implica que no puede detectar Hidrógeno ni Helio y por eso se deben usar técnicas complementarias como espectroscopía TOF-DRS para el análisis completo de una superficie.

Un espectro típico de XPS es un gráfico del número de electrones detectados versus la energía de ligadura. Cada elemento produce un conjunto característico de picos de XPS a energías de ligadura dadas que identifican directamente cada elemento que existe en la superficie del material analizado. Estos picos característicos corresponden a la

configuración electrónica de los electrones en los átomos (ejemplo: 1s, 2s, 2p, 3s,...). La cantidad de electrones detectados en cada pico está directamente relacionada con la cantidad del elemento en el área irradiada.

Es importante notar que en la técnica XPS, si bien los rayos X pueden penetrar micrones en el material, sólo se detectan los electrones que han escapado al vacío y que provienen de los últimos 10 nm del material (en la superficie). Esto se debe principalmente a que la energía de los fotoelectrones es en general menor de 1 keV. Para la mayoría de las aplicaciones, XPS se utiliza como una técnica no destructiva que mide la composición química de la superficie de cualquier material.

Las mediciones de XPS se llevaron a cabo en el sincrotrón Elettra de Trieste para estudiar las distintas etapas de adsorción y desorción de EP-PTCDI en Ag(111) siguiendo los niveles de Ag 3d, C 1s, O 1s y N 1s. La energía del fotón se escogió en cada caso para medir los picos de los fotoelectrones de los diferentes niveles del núcleo a energías cinéticas  $\leq 100$  eV:  $h\nu = 450$  eV para Ag 3d,  $h\nu = 385$  eV para C 1s,  $h\nu = 600$  eV para O 1s y  $h\nu = 450$  eV para N 1s. Esta condición se tomó para maximizar la sensibilidad superficial, midiendo fotoelectrones con energías cinéticas correspondientes al mínimo del camino libre medio inelástico ( $\lambda \sim 6$  Å)<sup>45, 46</sup>. El uso de energías de fotones menores a las de las líneas  $K_{\alpha}$  de Al y Mg frecuentemente disponibles en un laboratorio convencional de XPS, resulta en una sección eficaz de fotoabsorción mayor<sup>47</sup> para los diferentes niveles de núcleo de interés.

#### **1.4. Espectroscopía de electrones Auger (AES)**

El proceso Auger fue descubierto en 1925 por Pierre Auger<sup>48, 49</sup> usando una cámara de niebla. El efecto Auger ha sido de gran interés por los espectroscopistas de rayos X por su profunda influencia en alterar las mediciones de fluorescencia, o al ensanchar el ancho natural de las líneas de rayos X al acortar el tiempo de vida de los estados de vacancia. Los

primeros estudios del proceso Auger fueron en realidad los estudios de un proceso molesto que se entrometía en la espectroscopía de rayos X. Sin embargo, hoy la espectroscopía de electrones Auger es una herramienta analítica muy importante.

Cuando la fotoemisión de un electrón de los niveles internos deja al átomo o molécula en un estado excitado, el nivel disponible creado se llena un tiempo después por un electrón que sufre una transición desde un nivel menos profundo. La energía de esta transición se puede liberar por la emisión de un fotón (proceso radiativo) o por otro electrón (proceso no radiativo). Este último caso, es conocido como emisión Auger. La emisión de rayos X y de electrones Auger son procesos competitivos, es decir, que el sistema tiene probabilidades tanto de desexcitarse por un canal o por el otro. Sin embargo, para energías menores de 10 keV, la emisión de electrones Auger domina y por lo tanto la mayoría de elementos, menos H y He, tienen emisión Auger con energías características que dependen de cada elemento. Los electrones Auger se pueden obtener al incidir un fotón, un electrón o un ión con energía suficiente para que se produzca la ionización de una capa interna.

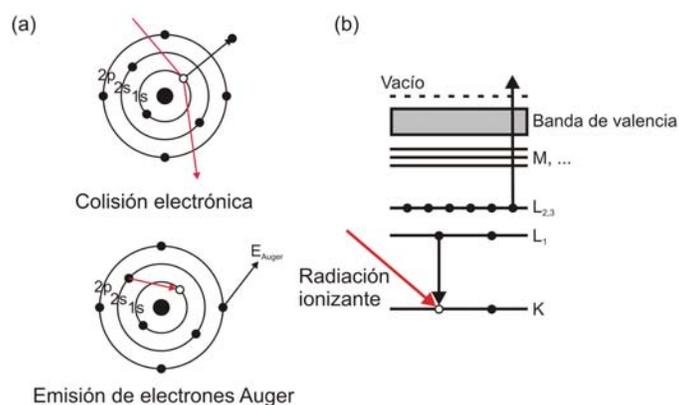


Figura 21: Espectroscopía de electrones Auger.

Un esquema del proceso Auger se muestra en la Figura 21. Un reajuste no radiativo hacia un nivel interno puede tener lugar cuando un electrón desde un orbital menos ligado, por ejemplo el electrón inicialmente ubicado en el nivel L1 llena el hueco producido en el nivel K, mientras que otro electrón en el nivel L2,3 es emitido al continuo con una energía igual

a la diferencia entre las energías totales de los estados inicial y final. Esta transición se la conoce como transición Auger KLL, y ocurre entre el estado inicial del átomo con un hueco en la capa K y el estado final con dos vacancias en la capa L. Si los electrones que producen la transición luego de la ionización provienen de la banda de valencia, se los nombra con la letra V, por ejemplo, la transición LVV del Aluminio corresponde a un estado inicial con un hueco en el nivel 2p (capa L) que es llenado produciendo la ionización de los electrones 3s o 3p que forman la banda de valencia del sólido.

La energía de un electrón Auger  $E_A$  puede estimarse a partir de las energías de ligadura, para el proceso Auger  $KL_1L_{2,3}$  tenemos

$$E_A = E_K - (E_{L_1} + E'_{L_{2,3}}) - \Delta E(L_1, L_{2,3})$$

donde  $E_K$  y  $E_{L_1}$  son las energías de las capas K y  $L_1$  de un átomo neutro,  $E'_{L_{2,3}}$  es la energía de ligadura de un electrón en la capa  $L_2$  de un ión con una sola vacancia en la capa L y  $\Delta E(L_1, L_{2,3})$  es un término de corrección pequeño.

La espectroscopía de electrones Auger provee información de la composición elemental, y en algunos casos que involucran transiciones de los electrones de valencia, puede ser sensible a los estados de oxidación. Por ejemplo, la energía del Aluminio metálico de la transición LVV es de 68 eV, mientras que en el óxido de Aluminio es 52 eV. Esta técnica se usa predominantemente para verificar la limpieza de una superficie recién preparada bajo condiciones de UHV y para hacer el seguimiento de los elementos que se encuentran en la superficie durante los procesos de adsorción y desorción.

Un espectrómetro de electrones Auger consiste en un sistema de ultra alto vacío, un cañón de electrones que produce la ionización primaria con energías típicas entre 3 y 5 keV, un analizador de energía de electrones y un sistema de detección que permita detectar los picos de electrones Auger en la distribución de energía de electrones secundarios. Como usualmente el fondo electrónico generado por el bombardeo con electrones es grande

comparado con las intensidades de las transiciones Auger, el sistema de detección muestra la derivada de los espectros en energías.

Las mediciones de AES se realizaron en el grupo de Física de Superficies de Bariloche, en el laboratorio Kevatrito. Éstas se llevaron a cabo usando un cañón de electrones desarrollado por el grupo junto con el analizador semiesférico de paso doble montado en la plataforma rotatable trabajando en condiciones similares a las espectroscopias de fotoelectrones.

### ***1.5. Estructura fina de la absorción de rayos X cercana al borde (NEXAFS)***

Cuando rayos X inciden sobre una muestra, el campo eléctrico oscilante de la radiación electromagnética interactúa con los electrones ligados en un átomo. La radiación va a ser dispersada por estos electrones o absorbida excitando electrones. Cuando la energía de los fotones incidentes es suficientemente grande como para causar la excitación de un electrón del átomo a un estado del continuo, se produce, en el espectro de absorción de rayos X, un pico llamado borde de absorción. Las energías de la radiación absorbida en estos bordes corresponden a las energías de ligadura de los electrones en las capas de los elementos de la muestra.

La técnica de estructura fina de la absorción de rayos X cercana al borde (NEXAFS)<sup>50, 51, 52</sup> sirve para estudiar moléculas adsorbidas en superficies puesto que, las posiciones de los picos y su forma espectral están directamente relacionadas a la naturaleza de los estados moleculares electrónicos desocupados ya que los procesos involucran la excitación de electrones de niveles internos a estados moleculares parcialmente llenos o vacíos. Como se muestra en el diagrama de energía (Figura 22 (a)), el orbital molecular menos desocupado para una molécula diatómica es típicamente un orbital antiligante  $\pi^*$ , que está seguido por un conjunto de estados Rydberg justo por debajo del nivel de vacío y luego seguido por un orbital molecular antiligante  $\sigma^*$  en el continuo. El espectro NEXAFS (Figura 22 (b)) se

caracteriza por una resonancia  $\pi^*$  y un conjunto de estados Rydberg a energías por debajo del potencial de ionización (IP), que refleja la diferencia de energía entre el orbital  $1s$  y el nivel de vacío. También se observa una resonancia  $\sigma^*$  como un pico ancho a energías mayores que el IP.

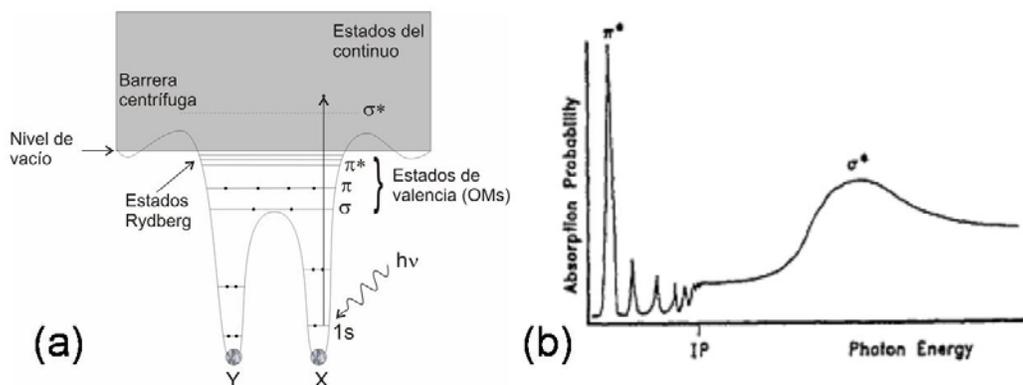


Figura 22: (a) Esquema de potenciales moleculares; (b) Espectro del borde K de una molécula diatómica XY <sup>50</sup>.

La probabilidad de excitar un electrón de un estado inicial  $\phi_i$ , a un estado final  $\phi_f$ , por fotones de rayos X está descrita en términos de la sección eficaz de absorción de rayos X que se define como el número de electrones excitados por unidad de tiempo dividido por el número de fotones incidentes por unidad de tiempo por unidad de área:

$$\sigma_x = \frac{4\pi^2 h^2 e^2}{m^2 hc} \frac{1}{h\nu} \zeta(E) \left| \langle \phi_f | \vec{E} \cdot \vec{p} | \phi_i \rangle \right|^2 \delta(h\nu + E_i - E_f) \quad (\text{E. 14})$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $e$  y  $m$  son la carga y masa de los electrones, respectivamente,  $\zeta(E)$  es la densidad de estados finales con energía  $E$ ,  $\left| \langle \phi_f | \vec{E} \cdot \vec{p} | \phi_i \rangle \right|$ , el elemento de matriz dipolar y  $\delta(h\nu + E_i - E_f)$ , la función delta para la conservación de la energía.

A partir de las variaciones de las intensidades de resonancias en el espectro NEXAFS se puede determinar la orientación de moléculas adsorbidas en superficies. En esta sección, presentamos las ecuaciones que describen la dependencia de las intensidades de las resonancias con la simetría  $\pi$  o  $\sigma$  del estado final, con la simetría del sustrato, con la orientación molecular en la superficie y con el ángulo de incidencia de la radiación sincrotrón elípticamente polarizada con respecto a la superficie.

Llamaremos resonancias  $\pi^*$  y  $\sigma^*$  a transiciones permitidas dipolarmente de un electrón del  $1s$  a orbitales moleculares antiligantes  $\pi^*$  y  $\sigma^*$  (Figura 22 a). En la mayoría de los casos la resonancia  $\pi^*$ , si aparece, es la estructura de menor energía. Para moléculas quimisorbidas esta resonancia aparece por debajo de la IP y aparece cerca al borde de absorción. La resonancia  $\sigma^*$  aparece, típicamente, en el continuo, por encima de IP.

Las moléculas pueden clasificarse dependiendo de su orientación y distribución espacial. A partir de los orbitales  $\pi^*$  y  $\sigma^*$ , se puede representar a un orbital simple por un *vector* y a dos orbitales ortogonales por un *plano*, Figura 23. Por lo tanto, debemos considerar la dependencia angular de las intensidades de ambas resonancias.

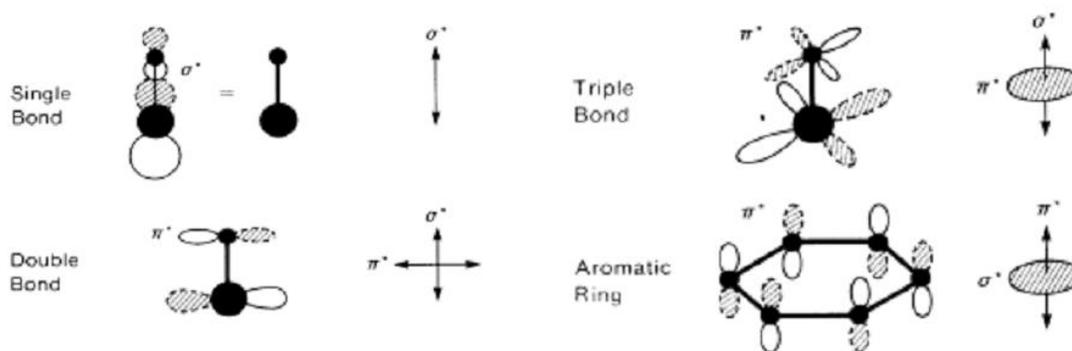


Figura 23: Ilustración esquemática de la orientación espacial de los orbitales  $\pi^*$  y  $\sigma^*$  en cuatro importantes grupos de moléculas<sup>50</sup>.

Las resonancias  $\pi^*$  y  $\sigma^*$  pueden describirse como transiciones dipolares de estados iniciales  $s$  a la componente  $p$  de los estados finales  $\pi^*$  y  $\sigma^*$ . La intensidad de las transiciones aparece en la ecuación 14 como el elemento de matriz:

$$I \propto \left| \langle \phi_f | \vec{E} \cdot \vec{p} | \phi_i \rangle \right|^2$$

donde  $\vec{E}$  es el vector del campo eléctrico y  $\vec{p}$ , el operador impulso. Como sistema de referencia usamos el sistema de coordenadas  $(x, y, z)$  de la radiación sincrotrón elípticamente polarizada.

La determinación precisa de la orientación molecular es complicada debido a que la radiación sincrotrón está elípticamente polarizada, es decir, tiene dos componentes finitas  $\vec{E}^{\parallel}$  y  $\vec{E}^{\perp}$ . Esto provoca que la dependencia angular de la intensidad sea menos pronunciada que para luz linealmente polarizada con  $\vec{E} = \vec{E}^{\parallel}$ . El factor de polarización  $P$  en el plano de la órbita del haz de electrones es

$$P = \frac{|\vec{E}^{\parallel}|^2}{|\vec{E}^{\parallel}|^2 + |\vec{E}^{\perp}|^2}. \quad (\text{E. 15})$$

La intensidad de resonancia medida es entonces:

$$I = C[PI^{\parallel} + (1 - P)I^{\perp}]. \quad (\text{E. 16})$$

La orientación polar de  $\vec{E}^{\parallel}$  con la normal de la muestra se establece de la geometría experimental de la superficie de la muestra relativa al haz de rayos X incidente. La orientación azimutal de las componentes  $\vec{E}^{\parallel}$  y  $\vec{E}^{\perp}$  en el plano de la superficie se establece mejor con referencia al patrón de LEED de la superficie. La dependencia angular de la

intensidad de la resonancia se simplifica bastante al aumentar la simetría superficial del sustrato.

Existe un ángulo del campo eléctrico,  $\vec{E}$ , respecto a la normal de la superficie donde todas las intensidades de las resonancias son independientes de la orientación molecular en la superficie. Este ángulo es conocido como *ángulo mágico* y corresponde a  $54.7^\circ$ .

El método más preciso para determinar la orientación molecular (si uno conoce  $P$ ) es medir detalladamente la dependencia angular de la intensidad de resonancia y luego realizar un ajuste de cuadrados mínimos dejando el ángulo de inclinación como único parámetro libre.

Las componentes esenciales para cualquier espectroscopía de absorción de rayos X son análogas a las requeridas para cualquier técnica espectroscópica: se necesita una cámara de UHV donde se instala la muestra, una ventana para la luz proveniente del sincrotrón, un monocromador sintonizable en la longitud de onda deseada y un detector.

Un espectro NEXAFS se obtiene a partir de la detección de fotones fluorescentes o de electrones Auger. El modo de detección de fluorescencia cubre el rango de energías de rayos X mayores a 4500 eV. El modo de detección de electrones Auger necesita condiciones de UHV y es mejor para elementos de bajo  $Z$  y de baja dosis. El límite de detección está dado por el camino libre medio de los electrones. Existen diferentes modos de detección, nosotros usamos el modo de detección total de electrones, que permite la detección de todas las energías y detecta tanto fotoelectrones como electrones Auger.

La intensidad del espectro crudo de NEXAFS depende directamente de la fuente del sincrotrón, por eso, la variación de la dependencia en tiempo y energía de la intensidad de la radiación necesita ser removida de los valores de NEXAFS. Esto se logra poniendo una grilla delgada de oro en el camino óptico; la medición simultánea de la corriente de los fotoelectrones de la grilla de oro provee la variación de la dependencia en tiempo y energía de la fuente de radiación. La normalización de los datos de NEXAFS se logra al dividir el

espectro crudo con el espectro obtenido de la grilla. En el caso de moléculas adsorbidas del orden de una monocapa, se suele dividir el espectro normalizado de una capa absorbida por el espectro del sustrato limpio.

El borde C 1s de NEXAFS se midió usando la geometría experimental mostrada en la Figura 24. Para medir los efectos de dicroísmo lineal, el ángulo de incidencia de la luz con respecto al plano de la superficie de la muestra ( $\Theta_M$ ) se mantuvo fijo en  $10^\circ$ , y la muestra se rotó alrededor del eje del haz en un ángulo  $\Psi_C$ , desde  $\Psi_C = 0^\circ$  (condición de s-polarización) hasta  $\Psi_C = 90^\circ$  (condición de p-polarización). Esto garantiza que el área iluminada permanezca invariable para diferentes ángulos  $\Psi_C$ , y el ángulo de incidencia tampoco varíe.

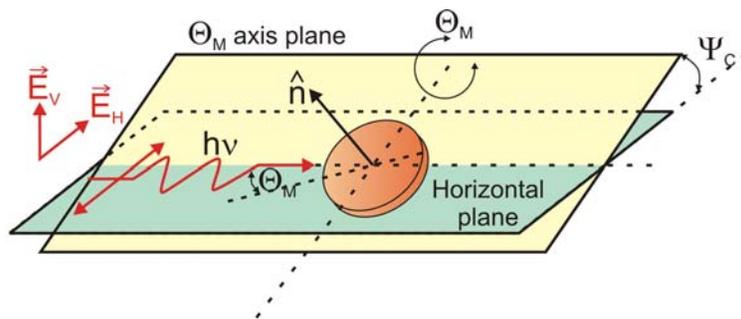


Figura 24: Geometría experimental del experimento de NEXAFS.

El haz de luz sincrotrón estuvo elípticamente polarizado con su mayor componente del campo eléctrico orientado en la dirección horizontal H, dando un factor de polarización  $P = |\vec{E}_V|^2 / (|\vec{E}_V|^2 + |\vec{E}_H|^2)$  de 0.29 – 0.33, o equivalentemente, una elipticidad  $\varepsilon = |\vec{E}_V|^2 / |\vec{E}_H|^2$  de 0.4 – 0.5. Estos valores se escogieron para obtener un buen compromiso en distinguir los efectos de dicroísmo sin reducir el flujo del haz. Las mediciones se obtuvieron al adquirir la corriente de sumidero de la muestra (modo de cuentas total). La resolución de la energía del fotón se puso en 0.1 eV. Para tomar en cuenta el decaimiento del flujo incidente y las fluctuaciones del haz y para corregir su dependencia en la longitud de onda (transmisión de la fuente y óptica), el espectro de absorción se normalizó, primero con la corriente de sumidero de una grilla (monitor de flujo) y con un espectro de absorción de referencia

tomado bajo las mismas condiciones experimentales y los mismos rangos de energía en una muestra de Ag (111) libre de carbono. Luego, el espectro fue normalizado para que coincidan para energías del fotón mucho menores que la energía de la región del borde C 1s y para energías mucho mayores que éstas. Esto es equivalente a normalizar la señal al número de átomos muestreados de Carbono. Características de la señal de flujo del monitor se usaron para alinear las escalas de energía del espectro. La reproducibilidad se comprobó al tomar muchas mediciones. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

### **1.6. Moléculas EP-PTCDI, AIF<sub>3</sub> y LiF**

La molécula orgánica N,N'-bis(1-ethylpropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide (EP-PTCDI, también llamada 2,9-Di(pent-3-yl)-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10-tetrone, Catálogo No. ST 1/23) fue sintetizada y proporcionada por Sensient Imaging Technologies GmbH <sup>53</sup> como un polvo rojo. Un diagrama de la molécula se muestra en la Figura 25. Esta molécula proviene de una familia de moléculas orgánicas conformadas por un centro de Perileno con grupos carboxilos o imidas en los bordes. La PTCDA es la molécula más estudiada del grupo, difiere de la PTCDI en tener Oxígenos en lugar de Nitrógenos (ver Figura 25). Luego está la molécula PTCDI que también ha sido estudiada y que es la base de nuestra molécula EP-PTCDI. Las moléculas derivadas de la molécula PTCDI forman cristales orgánicos semiconductores del tipo n, a diferencia de las derivadas de la PTCDA. Los grupos terminales -EP (EthylPropyl) están conformados por átomos de Carbono e Hidrógeno y constituyen en una mayor complejidad que las moléculas de PTCDI y PTCDA.

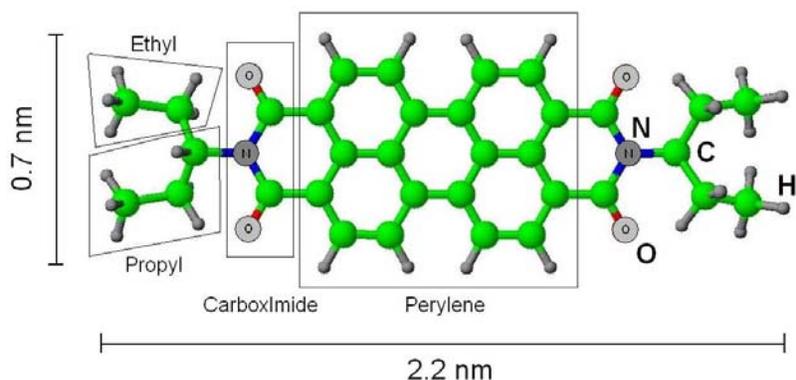


Figura 25: Diagrama de la molécula orgánica EthylPropyl – PeryleneTetraCarboxDiImide (EP-PTCDI).

También se trabajó con dos fluoruros, Fluoruro de Aluminio ( $\text{AlF}_3$ )<sup>38</sup> y Fluoruro de Litio (LiF). La adsorción de todos los compuestos se realizó evaporando las moléculas mediante una celda Knusden previamente desgasada. Durante todos los procesos de evaporación, la presión se mantuvo por debajo de  $10^{-9}$  Torr.

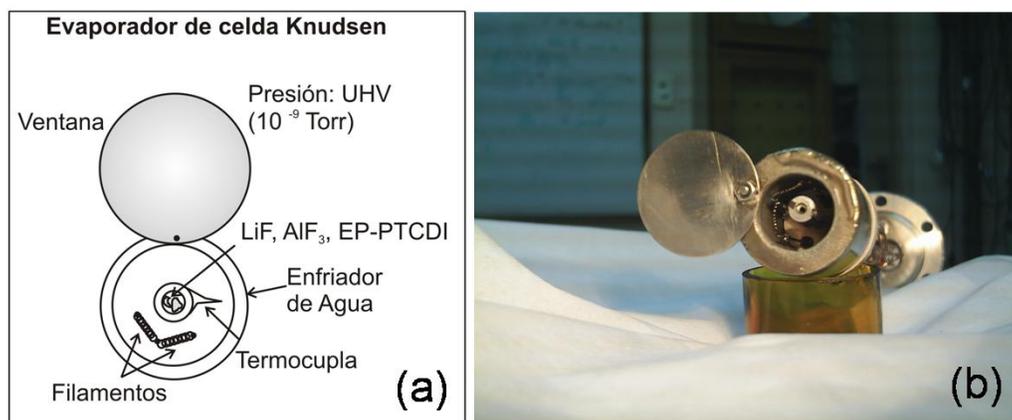


Figura 26: (a) Diagrama y (b) foto del evaporador de celda Knusden.

### 1.6.1. Métodos de determinación de espesores y densidades de masa

La determinación de los distintos espesores de las películas evaporadas se realizó de distintas formas: 1) mediante un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), 2) mediante una

balanza de cuarzo en la cámara UHV y 3) comparando los valores de poder de frenado medidos con valores reportados en la literatura para una determinada energía.

Para medir el espesor de una lámina delgada mediante el AFM, debemos realizar la evaporación del material sobre una máscara que permita determinar la diferencia de alturas entre el sustrato con material evaporado y el sustrato limpio. De esta manera se forma un escalón del material evaporado en la muestra, que luego sacaremos de la cámara UHV y llevaremos al AFM que funciona en aire para medir la altura del escalón. Realizando varias medidas obtenemos cierta estadística y luego obtenemos un valor promedio de la altura del escalón.

En los experimentos realizados en el Kevatrilo y en el Sincrotrón pusimos además dentro de la cámara UHV, un oscilador de cuarzo que permite medir el espesor de las películas evaporadas y calibrar la velocidad de deposición. La balanza tiene la característica de cambiar su frecuencia de oscilación a medida que cambia su masa. Cuando uno evapora un material sobre el cristal de cuarzo, la masa de éste aumenta y la frecuencia de oscilación, baja. Este cambio es lineal y se puede calibrar fácilmente en términos de su frecuencia vs. el espesor del material depositado.

La siguiente ecuación muestra la relación entre el cambio de frecuencia,  $\Delta f$ , y el espesor,  $e$ :

$$\Delta f [\text{Hz}] = -4 \left[ \frac{\text{Hz}}{\text{\AA}} \right] \frac{\rho_{\text{película}}}{\rho_{\text{Ag}}} e [\text{\AA}] \quad (\text{E. 17})$$

donde los  $4 \text{ Hz}/\text{\AA}$  es la calibración de evaporación de la balanza de cuarzo realizada para Ag y por eso se debe incluir el cociente entre las densidades de la película que se desea evaporar y la de Ag ( $\rho_{\text{película}}/\rho_{\text{Ag}}$ ). La balanza que se utilizó es un oscilador de cuarzo de 5 MHz marca Saronix modelo NCT050C al cual se le realizó una apertura de 3 mm de diámetro en su carcasa, frente al cristal de cuarzo.

Para calibrar la velocidad de evaporación de las celdas Knudsen con el oscilador de cuarzo, fijamos las condiciones de evaporación y medimos el cambio de frecuencia por unidad de tiempo,  $\partial f/\partial t$ . De esta forma podemos determinar además el tiempo necesario,  $\Delta t$ , para evaporar cierta cantidad de material hasta que forme una película con un espesor determinado. Esta relación es:

$$\Delta t[s] = 4 \frac{\rho_{\text{película}}}{\rho_{\text{Ag}}} \frac{e[\text{Å}]}{\partial f / \partial t} \quad (\text{E. 18})$$

Otra forma de medir los espesores de las láminas delgadas es comparar los resultados del poder de frenado obtenido en otros laboratorios, y luego compararlo con nuestros resultados dejando el espesor como parámetro libre hasta obtener la mejor concordancia. De esta manera pudimos verificar los espesores para las láminas delgadas de Carbono y Plata.

Una vez medidos los espesores se pudo determinar en algunos casos la densidad de las películas. Por ejemplo, si medimos el espesor del material evaporado con el AFM, y conocemos el cambio en frecuencia de la misma evaporación, podemos determinar la densidad de la película evaporada mediante la ecuación 17. Este parámetro es importante para las simulaciones de frenado de iones.

### 1.6.2.Resultados

Las láminas de Carbón con espesores equivalentes de  $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  fueron compradas en ACF Metals<sup>54</sup>. Para fines comparativos, en todos los sistemas que realizamos con C se usaron dos láminas de Carbono del mismo lote, obteniendo resultados similares. El espesor de las láminas de C fue medido con un microscopio de fuerza atómica (AFM) de la empresa Park Scientific Instruments, pegando las láminas en un sustrato plano de Silicio y levantando los perfiles de altura en la zona de la interfase C-Si. Este espesor fue verificado al comparar los

resultados del poder de frenado tomados a 9 keV con los valores obtenidos con el programa SRIM 2006<sup>55</sup> y con resultados obtenidos anteriormente por otros autores<sup>56,57</sup>. El resultado fue de 280 y 250 Å para las láminas de C usadas en los diferentes experimentos, con una rugosidad (la desviación cuadrática media de la altura del histograma) de 50 Å.

Las láminas de Ag fueron realizadas por J. Eckardt mediante la técnica de evaporación y deposición sobre una superficie plástica que es posteriormente disuelta<sup>58</sup>. Se encontraron espesores de 225 y 170 Å que fueron medidos con una balanza de cristal de cuarzo durante el proceso de evaporación y chequeados al comparar los resultados de poder de frenado para cada lámina con resultados previos obtenidos por Valdés et al.<sup>59</sup>.

Las evaporaciones de los fluoruros y de las moléculas orgánicas se realizaron desde una celda Knudsen cargada con LiF, AlF<sub>3</sub> y EP-PTCDI sobre las láminas de C y Ag. La celda fue cuidadosamente desgasada para evitar la contaminación de la muestra. Durante todas las evaporaciones y las mediciones, se mantuvo una presión menor que 10<sup>-9</sup> Torr. La velocidad de evaporación y la masa evaporada fueron monitoreadas *in situ* mediante la balanza ubicada en el manipulador de la muestra.

La calidad y el espesor de las láminas de AlF<sub>3</sub> se chequearon con el AFM dando una película uniforme de 230 Å de espesor con una rugosidad de 50 Å. Esto permitió medir la densidad de la película evaporada que fue de 2.7 g/cm<sup>3</sup> que cae dentro de un error del 13% en comparación con la densidad del *bulk* (3.1 g/cm<sup>3</sup>). La estequiometría y las propiedades dieléctricas de la película evaporada de AlF<sub>3</sub> fueron verificadas en un trabajo anterior con TOF-DRS, AES y espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS)<sup>38,60</sup>.

La calidad y el espesor de la película de LiF también se verificaron con el AFM, dando un espesor de 275 Å, una rugosidad de 40 Å y una densidad de la película de 1.9 g/cm<sup>3</sup>.

En el caso de las moléculas de EP-PTCDI, las imágenes de AFM muestran que las moléculas crecen en islas tridimensionales de diferentes tamaños que no se juntan por

completo, dejando así algunas partes de sustrato sin cubrir. Estas imágenes de AFM se muestran en el segundo capítulo de la tesis donde se estudia la adsorción de las moléculas sobre distintos sustratos. El espesor promedio para ambas evaporaciones, sobre láminas de C y Ag, fue de 210 Å con una rugosidad de 150 Å, y una densidad de la película de 1.5 g/cm<sup>3</sup>. La densidad de la película se verificó usando la masa atómica de la molécula por volumen de la celda unidad (ver Figura 40 en el capítulo 3.2.1.1) obtenida con un microscopio de efecto túnel (STM).

## **1.7. Preparación de los sustratos de Si (111) y Ag (111)**

### *Preparación de la superficie de Si (111) en la reconstrucción 7x7*

Nos interesa preparar al Si (111) en su reconstrucción 7x7, porque esta reconstrucción permite una visión muy clara de la estructura superficial ya que los átomos de la primera capa de la superficie están separados entre ellos ~ 0.7 nm. El proceso de preparación de la muestra<sup>61, 62, 63</sup>, consiste en seguir los siguientes pasos:

1. Primero la muestra de Si (111) se corta en una tira rectangular de aproximadamente 10.3 mm de largo, 2.1 mm de ancho y 0.7 mm de espesor.
2. Luego se monta en un portamuestra del tipo de calentamiento directo tal como se muestra en la Figura 8A.
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<sup>-10</sup> 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 8A) usando el calefactor instalado en él. Este proceso se hace lentamente ya que la presión no debe pasar los 10<sup>-9</sup> 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 5x10<sup>-9</sup> 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 7x7 (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 27 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 medida mediante un pirómetro.

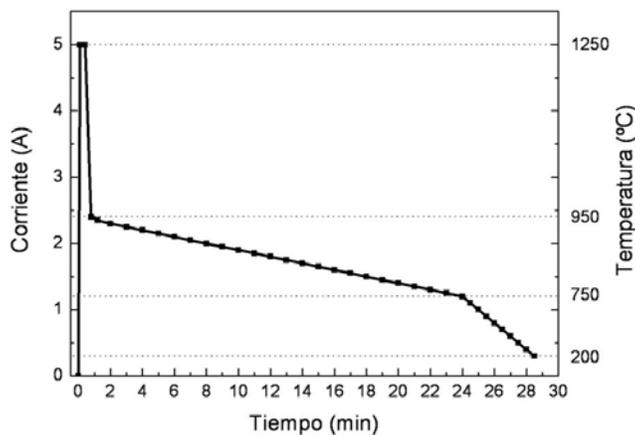


Figura 27: Dependencia de la corriente de calefacción que circula por la muestra de Silicio vs. el tiempo para los *flashes* de limpieza para la preparación de la reconstrucción 7x7.

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 criostato: Una forma que nos permite el equipo VT AFM DRH de Omicron, es estabilizar más rápido la temperatura de la muestra mediante un criostato de nitrógeno

líquido de flujo continuo. En este caso se pone a regular el criostato a la temperatura de trabajo (típicamente temperatura ambiente) y una vez que la muestra ha sido preparada se la instala en el STM y se conecta el cabezal de enfriamiento.

#### *Limpieza y preparación de la muestra de Ag (111)*

La muestra de Ag (111) es un disco de un cristal simple de 10 mm de diámetro por 2 mm de espesor, con forma de sombrero con lugar para instalar una termocupla. La misma se obtuvo de MaTeck GmbH<sup>64</sup> y es de 99.999% de pureza, orientada en la cara (111) dentro de los 0.4° de precisión. El método de limpieza y preparación de la superficie consiste en ciclos de bombardeo con iones de Ar con energías entre 1 y 3 keV, y de calentamiento in situ a 450 °C. Las condiciones de la preparación de la superficie fueron verificadas por LEED y STM en Bariloche y por XPS en Elettra.

## Capítulo 2: Métodos teóricos

### 2.1. Teoría de funcional densidad

En la teoría de funcional densidad (DFT) <sup>65</sup>, la variable principal es la densidad de carga del electrón  $n(r)$ . Esta teoría es una herramienta muy importante para entender las propiedades de la materia. En 1928 se desarrolló la teoría de Thomas-Fermi <sup>66, 67</sup> que propone un esquema basado en la densidad electrónica pero que asume un movimiento no-correlacionado de los electrones. Esta teoría fue mejorada por Dirac en 1930 <sup>68</sup> al incluir un término de intercambio derivado de una energía de intercambio en un sistema homogéneo. El potencial de intercambio en un sistema con una densidad electrónica variable puede aproximarse a  $[n(r)]^{1/3}$  donde  $n(r)$  es la densidad electrónica local. Versiones modernas de DFT aproximan el intercambio no-local con un término basado en la densidad electrónica local, por ello se llama aproximación de densidad local (LDA). Esta aproximación, LDA, tiene un amplio uso en la física del estado sólido pero existen términos más modernos para tratar el intercambio no-local en su totalidad, como la aproximación de pendiente generalizada (GGA), donde el término es más complejo e incluye contribuciones de las pendientes de la densidad electrónica local. La principal motivación para usar estas aproximaciones, es que permiten resolver ecuaciones del tipo Schrödinger con potenciales locales efectivos.

Los principales enunciados de DFT están basados en dos teoremas fundamentales introducidos por Hohenberg y Kohn <sup>69</sup> y extendidos más adelante por Kohn y Sham <sup>70</sup>.

#### Teorema 1

El valor esperado del estado fundamental de cualquier observable, incluyendo la energía total, es una única funcional de la densidad del estado fundamental  $n(r)$ .

**Teorema 2**

La energía del estado fundamental puede obtenerse variacionalmente, la densidad que minimice la energía total es exactamente la densidad del estado fundamental  $n(r)$ .

**2.2. Programa VASP para modelar moléculas sobre superficies**

Los cálculos realizados mediante el programa VASP para modelar las moléculas de EP-PTCDI sobre Ag (111) fueron realizados por la Dra. María Luz Martiarena perteneciente al Grupo de Superficies del Centro Atómico Bariloche.

Se utilizó el programa de dinámica molecular VASP (Viena Ab-Initio Simulation Package)<sup>71</sup> para simular imágenes de STM de las moléculas de EP-PTCDI sobre Ag (111) y calcular la densidad de estados proyectada de la molécula aislada y de la molécula sobre la superficie cristalina.

Para poder hacer las simulaciones y los cálculos primero se deben tomar en cuenta ciertas aproximaciones que van a permitir hacer el cálculo computacional, limitando los parámetros y haciendo viable el tiempo computacional requerido. Una primera aproximación necesaria es la de Born-Oppenheimer que reduce el problema de muchos cuerpos a la solución de la dinámica de los electrones en la configuración de núcleos quietos. Se usa la teoría de funcional densidad (DFT) con los potenciales de intercambio y correlación correspondientes a la aproximación de densidad local (LDA) más correcciones basadas en la aproximación de gradientes generalizada (GGA), ambas aproximaciones explicadas en el capítulo anterior.

La interacción de los electrones de valencia con los núcleos atómicos y con los electrones del carozo se simplifica mediante el uso de pseudo-potenciales. El uso de estos pseudo-potenciales permite expandir las funciones de onda usando un número mucho menor de ondas planas como estados base. Las desventajas de usar estos pseudo-potenciales son que

la energía total del sistema pierde sentido y por lo tanto, sólo tienen sentido los cálculos de diferencias de energías. Las superficies deben ser representadas por un modelo de supercelda <sup>72</sup>. La aproximación de superceldas otorga una geometría periódica al cálculo, esto se hace para simplificar el problema de infinitos electrones moviéndose en un potencial estático de un número infinito de núcleos e iones. Se usa el Teorema de Bloch para las funciones de onda electrónicas, que dice que en un sólido periódico cada función de onda electrónica puede ser escrita como el producto de una parte que tenga en cuenta la periodicidad de la red por una onda plana.

Los orbitales de un electrón de Kohn-Sham se desarrollaron usando un conjunto de bases de onda plana, mientras que las interacciones se describen mediante los pseudo-potenciales ultrasuaves (USSPs) <sup>73, 74</sup>. El intercambio y la correlación (XC) se describen dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA) introducida por Perdew y Wang (PW91) <sup>75</sup>. El muestreo de la zona de Brillouin se lleva a cabo de acuerdo al método de Monkhorst-Pack <sup>76</sup>. El suavizado de la densidad de estados entorno al nivel de Fermi se introdujo siguiendo la técnica de Methfessel-Paxton <sup>77</sup> con un  $\sigma = 0.2$  eV y todas las energías se extrapolan a 0 K. La energía de corte fue 350 eV y los cálculos fueron con espín restringido.

La constante de red obtenida teóricamente para el *bulk* de Ag (usando una red de  $15 \times 15 \times 15 \times$  puntos k) es de 0.42 nm, en buen acuerdo con el valor experimental de 0.408 nm. Se usó un *slab* de tres capas para representar la superficie de Ag (111), usando una red de  $3 \times 3 \times 1$  puntos k. Se puso una capa de vacío de 42.44 Å de espesor encima del *slab* para asegurar que no hayan interacciones entre imágenes periódicas normales a la superficie cuando se incluya la molécula. Dejamos que cada coordenada atómica de la molécula y de las dos capas superiores de la Ag (111) se relaje.

Para obtener los parámetros geométricos de la molécula sola, se realizó la relajación de todas las coordenadas de los átomos en una celda unidad de  $3.10 \times 2.20$  nm<sup>2</sup> y una capa de vacío de 29 Å usando una grilla de  $1 \times 1 \times 1$  puntos-k.

La monocapa de las moléculas de EP-PTCDI adsorbida en una superficie de Ag (111) se describió considerando una celda unidad con parámetros de red  $b_1 = (2.65, 0.0, 0.0)$  nm y  $b_2 = (-1.03, 0.76, 0.0)$  nm usando una grilla de  $3 \times 3 \times 1$  puntos-k. La región de vacío entre los *slabs* (arreglo mínimo de átomos en  $x$ ,  $y$  con algunas capas en  $z$  que al llegar a una superficie se cambia por vacío) consecutivos tiene un espesor de  $\sim 42.4$  Å, lo suficientemente ancho para asegurar interacciones despreciables entre imágenes periódicas normales a la superficie cuando se incluye la molécula. La selección de  $b_1$  y  $b_2$  se justifica en la sección 3.2.

## 2.3. Modelos teóricos para calcular el poder de frenado

### 2.3.1. Modelo de poder de frenado para compuestos

A principio del siglo XX, Bragg y Kleeman estudiaron la pérdida de energía de las partículas alfa en gases de hidrocarburos con el fin de encontrar la dependencia con el peso atómico de la muestra<sup>78</sup>. A partir de este trabajo, en 1905 propusieron la regla de suma de Bragg<sup>79</sup> que propone que el frenado de un compuesto puede estimarse mediante una combinación lineal de las secciones eficaces de frenado de sus elementos individuales. Por lo tanto, la sección eficaz de frenado total del compuesto será:

$$S_{Bragg} = \sum_n c_n S_n \quad (\text{E. 19})$$

donde  $c_n$  es la cantidad de átomos del elemento  $n$  y  $S_n$ , es su sección eficaz de frenado correspondiente al elemento  $n$ . Para el caso de la molécula EP-PTCDI tenemos que la regla de Bragg nos da:

$$S_{Bragg} = \frac{34S(C) + 30S(H) + 2S(N) + 4S(O)}{70} \quad (\text{E. 20})$$

La regla de suma de Bragg está limitada porque la pérdida de energía electrónica de cualquier material depende de la estructura del orbital y de la excitación del material. Por lo tanto, cualquier diferencia entre los materiales elementales y los mismos átomos en compuestos hará que la regla de suma de Bragg sea poco precisa. También, los enlaces químicos en los compuestos pueden cambiar el estado de carga del ión, cambiando así la interacción con el medio del blanco. Para energías del proyectil por encima del máximo del poder de frenado, la regla de Bragg funciona bien, sin embargo, para energías menores, se observan desviaciones importantes. Esto se debe a que para energías menores, el poder de frenado está dominado por los electrones de valencia, que son más sensibles al entorno químico del compuesto.

Para corregir estas incertidumbres, usamos la aproximación de núcleo y enlaces<sup>80</sup> (CAB, por sus siglas en inglés: *Core And Bond*) que propone tratar al problema reduciendo cada átomo del blanco en dos partes: los electrones internos que no son perturbados por los enlaces en el compuesto, y los electrones ligados. La parte sin perturbación, sigue la regla de suma de Bragg para los átomos del compuesto. La otra parte de los electrones ligados, incluye los enlaces químicos del compuesto para la corrección del frenado. La aproximación CAB reproduce muy bien los valores de poder de frenado en compuestos orgánicos como etileno y polystireno<sup>81</sup>, por lo tanto, se espera que reproduzca los resultados en EP-PTCDI. Para este caso, debemos sumar los enlaces químicos entre los diferentes elementos en la molécula, éstos son: 26 de C–C, 10 de C=C, 30 de C–H, 6 de C–N, y 4 de C=O.

Para hacer el cálculo computacional de este modelo, usamos el código SRIM 2006 de Ziegler et al.<sup>82</sup> que incluye la aproximación CAB y sigue la regla de suma de Bragg al especificar la estequiometría del compuesto y los enlaces en el mismo. Una limitación del código SRIM es que sólo toma en cuenta los enlaces de algunos elementos livianos, pero no incluye enlaces con Li o Al, por lo que para el caso de los fluoruros, SRIM sólo calcula el poder de frenado siguiendo la regla de suma de Bragg y no incluye la corrección CAB.

El SRIM tampoco reproduce el umbral observado para bajas velocidades en materiales con un *gap* de energía grande, por lo tanto, se deben desarrollar nuevos modelos para tener en cuenta estas características de los materiales.

### **2.3.2. Modelo de poder de frenado para proyectiles lentos**

La desviación de los resultados del poder de frenado experimental con una dependencia proporcional con la velocidad han sido estudiados por diversos autores, pero como se dice en la referencia <sup>83</sup>, no existía ningún modelo que pudiese describir el umbral de velocidad ni el comportamiento del poder de frenado en los aislantes para proyectiles de baja energía. En este trabajo se realiza una propuesta, que intenta modelar el comportamiento del poder de frenado en materiales con un *gap* en energía, basada en el trabajo de Néstor Arista y colaboradores <sup>59</sup> para metales nobles con electrones *d* que muestran un comportamiento similar al de los aislantes con un *gap*.

El análisis teórico de la pérdida de energía de los iones lentos en sólidos considera la pérdida de energía en colisiones con un núcleo del blanco y la excitación de los electrones de valencia con el ión en movimiento con una velocidad  $v$ . Bajo las condiciones experimentales actuales, ángulo de dispersión cero con muy baja aceptación angular, las trayectorias de las partículas que atraviesan las películas deberían ser casi rectilíneas, interacciones fuertes con el núcleo del blanco causará que las partículas emitidas a ángulos mayores queden fuera de la aceptación angular. Por lo tanto, la contribución de la pérdida nuclear elástica, puede no tomarse en cuenta en comparación con las excitaciones electrónicas, y sólo estas últimas van a considerarse a lo largo de este trabajo.

La interacción del ión en movimiento con los electrones del blanco produce una fuerza de frenado, que, para velocidades del ión,  $v$ ,  $v < v_0$ , (donde  $v_0$  es la velocidad de Bohr), puede expresarse como

$$-\frac{dE}{dx} = Qv \quad (\text{E. 21})$$

donde  $Q$  es el coeficiente de frenado. Una expresión más general para un ión lento moviéndose en un sistema de electrones descrito por una distribución de velocidades  $F(v_e)$ , está dada por<sup>84, 85</sup>

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi}{3} nv \int_0^\infty v_e^4 \sigma_{tr}(v_e) \left[ \frac{-dF(v_e)}{dv_e} \right] dv_e \quad (\text{E. 22})$$

donde  $n$  es la densidad electrónica y  $\sigma_{tr}$  es la sección eficaz de transporte (TCS), calculada de acuerdo con la teoría de dispersión, como

$$\sigma_{tr} = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 (1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta \quad (\text{E. 23})$$

donde  $f(\theta)$  es la amplitud de dispersión dada por

$$f(\theta) = \frac{\hbar}{mv_r} \sum_l (2l+1) e^{i\delta_l} \sin(\delta_l) P_l(\cos\theta) \quad (\text{E. 24})$$

Acá  $v_r$  y  $\theta$  son la velocidad relativa ión-electrón y el ángulo de dispersión en el sistema centro de masa (CM) y  $\delta_l$  es el corrimiento de fase correspondiente a las ondas con momento angular  $l$ .

El método TCS puede ser modificado para tomar en cuenta un posible umbral en energía,  $U$  en las excitaciones electrónicas. Para este propósito, y siguiendo la referencia 59, redefinimos una sección eficaz de transporte  $\sigma_{tr}^*$  por

$$\sigma_{tr}^* = \sigma_{tr}^*(v, v_r, U) = 2\pi \int_{\theta_{\min}(v, v_r, U)}^{\pi} |f(\theta)|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{E. 25})$$

donde hemos introducido un ángulo mínimo de dispersión  $\theta_{\min}$ , que en el modelo estándar para materiales con *gap* cero (metales) se toma igual a cero ( $U = 0$ ).

En el caso de materiales con un *gap* de energía finito  $U$  debemos reconsiderar el cálculo para tomar en cuenta sólo los procesos que provean una transferencia de energía  $\Delta E \geq U$ . La conexión entre  $\theta_{\min}$  y  $U$  puede obtenerse al considerar que un ángulo de dispersión  $\theta$  esté asociado a una transferencia de energía  $\Delta E$  en el sistema laboratorio dado por<sup>84, 85</sup>

$$\Delta E(\theta) = mvv_r(1 - \cos \theta). \quad (\text{E. 26})$$

Por lo tanto, el ángulo mínimo de dispersión  $\theta_{\min}$ , correspondiente a las transferencias de energía mayores que  $U$ , está determinado por la condición  $\Delta E(\theta_{\min}) = U$ , que da como resultado  $\cos \theta_{\min} = 1 - U / mvv_r$ . Los *gaps* de energía para LiF, AlF<sub>3</sub> y EP-PTCDI son 14, 10.8<sup>86</sup> y 2 eV, respectivamente.

Luego, en el caso de los aislantes u otros materiales con bandas de *gap* significativas, la expresión de la pérdida de energía de la ecuación 21 contiene el coeficiente de frenado dependiente de la velocidad dado por

$$Q = \frac{4\pi}{3} n \int_0^{\infty} v_e^4 \sigma_{tr}^*(v, v_e, U) \left[ \frac{-dF(v_e)}{dv_e} \right] dv_e. \quad (\text{E. 27})$$

Para el caso de compuestos iónicos como AlF<sub>3</sub> y LiF, la banda de valencia está formada por los orbitales 2s y 2p de los orbitales del anión F<sup>-</sup>. Tomando en cuenta el carácter atómico de estos orbitales, la distribución de velocidades electrónicas  $F(v_e)$  se calculó usando el método descrito por Ponce en la referencia 87 y usando los valores de Clementi y Roetti de

la referencia 88. Para el caso del compuesto orgánico EP-PTCDI tomamos en cuenta los electrones de los orbitales 1s del H, 2s y 2p del C, 2p del N y 2p del O para determinar la densidad electrónica que contribuye al poder de frenado de los protones ( $n = 0.047$  u.a.) y la distribución de velocidades electrónicas.

Para los corrimientos de fase  $\delta_l$ , hemos considerado dos enfoques distintos. Por un lado, un modelo que considera el medio de frenado como un gas electrónico homogéneo, y calcula los valores de  $\delta_l$  para cada ión con número atómico  $Z_1$  usando la teoría de funcional densidad<sup>89</sup> (DFT); este modelo muestra un buen acuerdo con los experimentos en el caso de metales ideales y metales de transición con electrones d localizados (Cu, Ag y Au)<sup>59, 145, 146</sup>. El uso de este enfoque ha sido extendido hacia semiconductores<sup>144</sup> y compuestos<sup>90</sup> mostrando muy buenos resultados, aún cuando no existe hasta ahora una clara evidencia de las condiciones de aplicabilidad. Siguiendo esta aproximación, hemos usado los resultados de los corrimientos de fase obtenidos por Puska y Nieminen<sup>89</sup> usando los valores de  $r_s$  de los diferentes materiales (1.446, 1.5 y 1.7 u.a. para  $\text{AlF}_3$ , LiF y EP-PTCDI, respectivamente). Por otro lado, hemos usado un método alternativo para calcular los corrimientos de fase, que no supone el modelo de electrones libres. En este caso, determinamos los corrimientos de fase por integración numérica de la ecuación radial de Schrödinger<sup>91</sup> en la aproximación no lineal (NLA) usando diferentes velocidades medias de los electrones representativas de la distribución de velocidades electrónicas. El rango de velocidades usadas varía entre el máximo en la distribución de velocidades  $F(v_e)$  y la velocidad cuadrática media de  $F(v_e)$ : en el caso de  $\text{AlF}_3$  y LiF éstas son 1.1 y 2.5 u.a., respectivamente, y en el caso de la molécula EP-PTCDI, son 0.7 y 1.6 u.a., respectivamente.

#### *Cálculo de la distribución de velocidades*

Para obtener la distribución de velocidades de los electrones que contribuyen al poder de frenado en los sistemas bajo estudio, vamos a considerar los orbitales atómicos bajo la aproximación de Hartree-Fock.

En esta sección, presentaremos el procedimiento que se siguió para obtener la función distribución para: ión flúor negativo 2s y 2p, EP-PTCDI: H1s, C 2s y 2p, N 2p y O 2p, y carbono 2s y 2p. Seguimos el método descrito por Ponce en la referencia <sup>87</sup> usando los valores para cada orbital obtenidos a partir de las tablas de Clementi y Roetti <sup>88</sup>.

El orbital  $\phi_{i\lambda\alpha}$  se obtiene al resolver las ecuaciones de Roothaan-Hartree-Fock:

$$\phi_{i\lambda\alpha} = \sum_p \chi_{p\lambda\alpha} C_{i\lambda p} \quad (\text{E. 28})$$

donde  $\lambda$  corresponde al número cuántico  $l$ ,  $\alpha$  indica la subespecie,  $i$  es el  $i$ -ésimo orbital de simetría  $\lambda$  y  $p$  es la  $p$ -ésima función base de simetría  $\lambda$ .

Las funciones base son orbitales del tipo Slater:

$$\chi_{p\lambda\alpha}(r, \theta, \varphi) = R_{\lambda p}(r) Y_{\lambda\alpha}(\theta, \varphi) \quad (\text{E. 29})$$

donde  $Y_{\lambda\alpha}$  son armónicos esféricos normalizados y

$$R_{\lambda p} = [(2n_{\lambda p})!]^{-1/2} (2\zeta_{\lambda p})^{n_{\lambda p}+1/2} r^{n_{\lambda p}-1} e^{-\zeta_{\lambda p} r} \quad (\text{E. 30})$$

La función distribución de velocidades para cada orbital está dada por

$$f(k) = k \left[ \sum_p a_p (n_p + l + 1)! (\omega_p / \alpha_p)^{n_p+3/2} P_{n_p+1/2}^{-l-1/2}(\omega_p) \right]^2 = k \left[ \sum ff_{nl}(a_p, \alpha_p, n_p, l, k) \right]^2 \quad (\text{E. 31})$$

donde  $k = v$  y  $\omega_p = \alpha_p / \sqrt{\alpha_p^2 + k^2}$ . Y los valores que usaremos para calcular  $ff_{nl}(k)$  son

$$a_{\lambda p} = [(2n_{\lambda p})!]^{-1/2} (2\zeta_{\lambda p})^{n_{\lambda p}+1/2} \text{ y } b_{\lambda p} = \zeta_{\lambda p} = \alpha_{\lambda p}.$$

Finalmente, la condición de normalización es  $\int_0^\infty f(k)dk = 1$ .

A continuación se muestran las funciones  $ff_{nl}(k)$  para los distintos orbitales,  $n$  y  $l$  que deben ir en la ecuación 31 para calcular la distribución de velocidades  $f(k)$ .

$$ff_{1s}(a, b, vi) = \frac{4ab \left(1 - \frac{b}{\sqrt{b^2 + vi^2}}\right)^{1/4} \left[1 + 0.5 \left(-1 + \frac{b}{\sqrt{b^2 + vi^2}}\right)\right]^{1/2}}{\sqrt{\pi} (b^2 + vi^2)^{7/4} \left(1 + \frac{b}{\sqrt{b^2 + vi^2}}\right)^{1/4}}$$

$$ff_{2s}(a, b, vi) = \frac{4a(3b^2 - vi^2) \left(1 - \frac{b}{\sqrt{b^2 + vi^2}}\right)^{1/4} \left[1 + 0.5 \left(-1 + \frac{b}{\sqrt{b^2 + vi^2}}\right)\right]^{1/2}}{\sqrt{\pi} (b^2 + vi^2)^{11/4} \left(1 + \frac{b}{\sqrt{b^2 + vi^2}}\right)^{1/4}}$$

$$ff_{2p}(a, b, vi) = \frac{32ab \left(1 - \frac{b}{\sqrt{b^2 + vi^2}}\right)^{3/4} \left[1 + 0.5 \left(-1 + \frac{b}{\sqrt{b^2 + vi^2}}\right)\right]^{3/2}}{\sqrt{\pi} (b^2 + vi^2)^{9/4} \left(1 + \frac{b}{\sqrt{b^2 + vi^2}}\right)^{3/4}}$$



### **Capítulo 3: Adsorción de moléculas orgánicas de EP-PTCDI en superficies de Si (111) y Ag (111)**

La adsorción y el auto-ensamblado de moléculas orgánicas planas para formar películas semiconductoras delgadas y ordenadas en diferentes sustratos como metales o semiconductores, son temas de gran actividad en el ámbito de superficies. Esto se debe a la posibilidad de controlar la deposición molecular para generar superficies moleculares auto-ensambladas <sup>92</sup>, y también en el terreno de aplicaciones electrónicas, por la posibilidad de desarrollar sensores gaseosos <sup>93</sup>, fotocatalizadores <sup>94</sup> o dispositivos optoelectrónicos como diodos emisores de luz <sup>95, 96</sup>, transistores <sup>97</sup> y celdas solares <sup>98, 99</sup>.

Una de las moléculas orgánicas de mayor interés es la PTCDA (perylene tetracarboxylic dianhydride) por la posibilidad de formar cristales orgánicos semiconductores del tipo p. Los trabajos realizados por otros grupos de investigación en esta molécula se han centrado en estudiar su auto-ensamblado en superficies de metales nobles como Ag <sup>100</sup>, Au <sup>101, 102</sup> y en semiconductores <sup>103</sup>, principalmente distintas caras del Si limpio <sup>104</sup> y pasivado con hidrógeno <sup>105, 106</sup>.

Las moléculas derivadas de la molécula perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide (PTCDI) han demostrado ser buenas candidatas en estos campos <sup>92, 107, 108, 109</sup> puesto que complementa las propiedades electrónicas con las de la PTCDA al formar cristales orgánicos semiconductores del tipo n. Sin embargo, a partir de ciertos estudios <sup>110, 111, 112, 113</sup>, pareciera que la interacción entre estas moléculas y entre ellas y el sustrato tienen un alto grado de complejidad, lo que puede dañar el orden y cambiar las propiedades anisotrópicas y la estabilidad térmica de las películas. Por consiguiente, es interesante estudiar cómo la interacción de diferentes moléculas funcionalizadas de PTCDI afecta su estructura, las propiedades electrónicas y la química interfacial sobre los diferentes sustratos, como fue observado para películas de DiMethyl-PTCDI (DM-PTCDI) crecidas sobre Plata <sup>112</sup>, y en Arseniuro de galio donde la interfase con las

moléculas orgánicas también se forma al depositar Plata o Indio encima de la película orgánica <sup>114</sup>.

En este trabajo se realizó el estudio del crecimiento de la molécula *N,N'*-bis(1-ethylpropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiiamide (EP-PTCDI) (Figura 25) sobre una superficie limpia de Si (111) en la reconstrucción 7×7 bajo condiciones de UHV y mediante distintas técnicas de superficies como la microscopía de efecto túnel (STM), la microscopía de fuerza atómica (AFM). También se estudió la adsorción y desorción de las moléculas EP-PTCDI sobre Ag (111) mediante STM, espectroscopía de fotoelectrones (UPS y XPS), espectroscopía de electrones Auger (AES), absorción de rayos X (NEXAFS), y espectroscopía de iones dispersados y de átomos emitidos mediante el análisis por tiempo de vuelo (TOF-ISS y TOF-DRS). Las imágenes obtenidas por el STM proveen información del orden molecular. El AFM permite obtener imágenes de superficies semi-conductoras o aislantes, en este caso, nos permite ver las multicapas a una escala microscópica. La espectroscopía de fotoemisión mediante luz ultra violeta (UPS) provee información detallada de la estructura electrónica de la banda de valencia para diferentes etapas del crecimiento de las multicapas. La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) nos da indicaciones de la composición y los efectos químicos de la molécula sobre el sustrato. La técnica AES nos permite saber cualitativamente y cuantitativamente la cantidad de diferentes elementos en la superficie. Para evitar el daño de las películas delgadas, se usó TOF-DRS para obtener información en la cinética de adsorción, la estabilidad y la composición de la película en función de la temperatura. Esta técnica combina la habilidad de detectar todos los elementos, incluyendo el H, que no se detecta en la mayoría de las espectroscopías electrónicas, con una alta sensibilidad superficial (últimas capas) y una baja dosis de irradiación (corrientes del orden de los picoamper) evitando un daño significativo de la película <sup>115</sup>. Además se usó la técnica de estructura fina de la absorción de rayos X cercana al borde (NEXAFS) para estudiar el orden molecular de la película.

También se realizaron cálculos con la teoría de funcional densidad (DFT) implementadas en el código de cálculo VASP que permite estudiar la configuración geométrica y las propiedades electrónicas de una molécula aislada en el vacío y de una monocapa adsorbida en la superficie. La densidad parcial de estados nos da una idea de cómo interpretar las imágenes de STM.

A continuación presentaremos en la sección 3.1 los resultados obtenidos sobre la superficie de Si (111)-(7×7), en la 3.2 los obtenidos sobre la superficie de Ag (111), y finalmente en la 3.3 daremos las conclusiones finales de ambas secciones.

### **3.1. Adsorción de EP-PTCDI sobre la superficie de Si (111)-(7×7)**

La adsorción de moléculas de EP-PTCDI sobre la superficie de Si (111) se estudió mediante dos técnicas de microscopía: el microscopio de efecto túnel y el microscopio de fuerza atómica. El propósito de este estudio fue caracterizar el crecimiento de películas delgadas de EP-PTCDI en Silicio y si éstas forman películas ordenadas o no. El crecimiento de películas delgadas de moléculas aromáticas en superficies es fomentado por su potencial aplicación en diferentes dispositivos optoelectrónicos, es por eso que es muy importante saber el orden de las primeras capas orgánicas donde el arreglo de las moléculas en la superficie depende de la fuerza relativa de las interacciones molécula-molécula y molécula-sustrato<sup>113, 116</sup>. El Silicio es el material más empleado en la industria de los semiconductores, tiene un *gap* de energía de 1.17 eV y la estructura cristalina de diamante.

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 resultarían 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 (DB) es un enlace covalente roto y 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 su energía superficial. El Si (111) tiene 49 DBs por celda unidad superficial pero cuando se reconstruye en su estructura  $7 \times 7$ , éstas se reducen a 19 DBs, con lo cual se reduce la energía de la superficie y convierte a la reconstrucción  $7 \times 7$  en la reconstrucción de menor energía, es decir, la más estable para esta superficie.

A partir de la imagen de STM del Si (111)-( $7 \times 7$ ) que obtuvieron Binnig y Rohrer <sup>117</sup> en 1983, Takayanagi y Tanishiro <sup>118</sup> hicieron un modelo que reproducía la reconstrucción  $7 \times 7$  en su totalidad. Este modelo se llama *dimer adatom stacking-fault* (DAS) y consiste en describir la estructura de la superficie del Si (111) en la reconstrucción  $7 \times 7$  mediante un esquema de paredes y dominios. En la Figura 28 se muestra un esquema de la estructura DAS. 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”. 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.

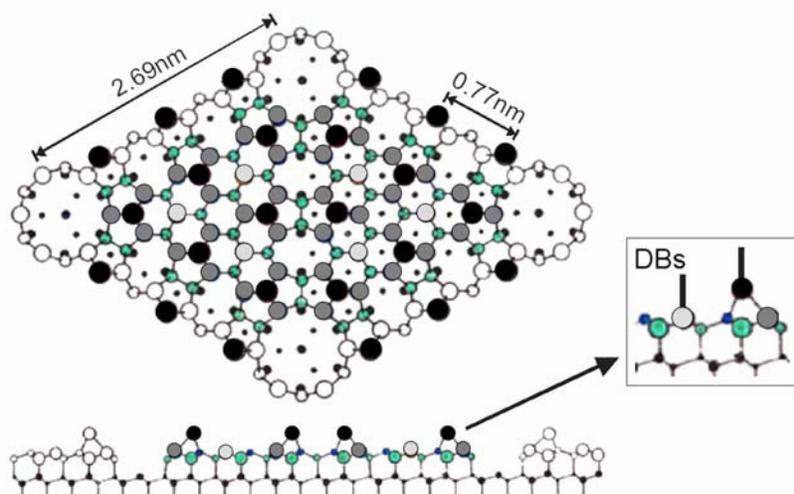


Figura 28: Esquema de la estructura atómica del Si (111)-(7×7)<sup>118</sup>. Los átomos negros son los denominados *adatoms*, los gris claro los *restatoms* y los demás pertenecen a capas inferiores.

### 3.1.1. Resultados de STM

Lo primero que se hizo fue un estudio sistemático de la superficie limpia de Si (111) en su reconstrucción 7×7 mediante el STM. Los resultados del estudio detallado de esta superficie realizado con este STM se pueden encontrar en mi tesis de Licenciatura presentada en la Pontificia Universidad Católica del Perú<sup>119</sup>. En lo que sigue solo mostraremos los resultados más relevantes de la preparación de la superficie, previa a la deposición de las moléculas de EP-PTCDI.

La Figura 29 muestra una imagen de STM de los estados desocupados de la superficie preparada de Si (111) en la reconstrucción 7×7. En la misma indicamos las distancias y los ángulos que forman la estructura y hasta se pueden identificar algunas vacancias en los bordes de los *center holes*.

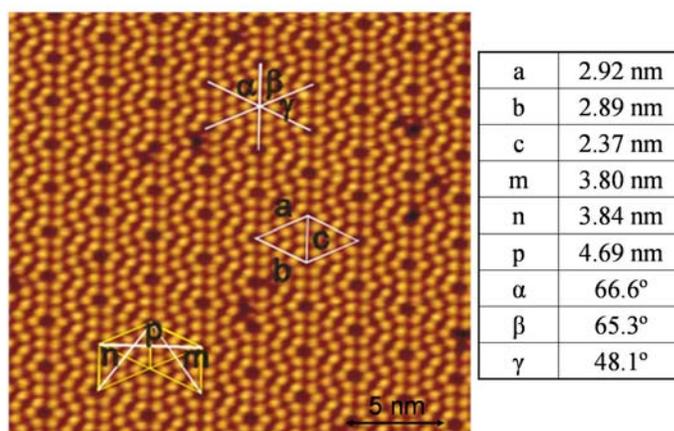


Figura 29: Imagen STM de la superficie de Si para estados desocupados ( $24 \times 22.5 \text{ nm}^2$ , 1 V, 0.05 nA) y parámetros estructurales de la estructura del Si (111).

La corrugación de los átomos de Silicio es de  $\sim 1 \text{ \AA}$  que es grande en comparación con metales como la Plata  $\sim 0.1 \text{ \AA}$ . 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 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.

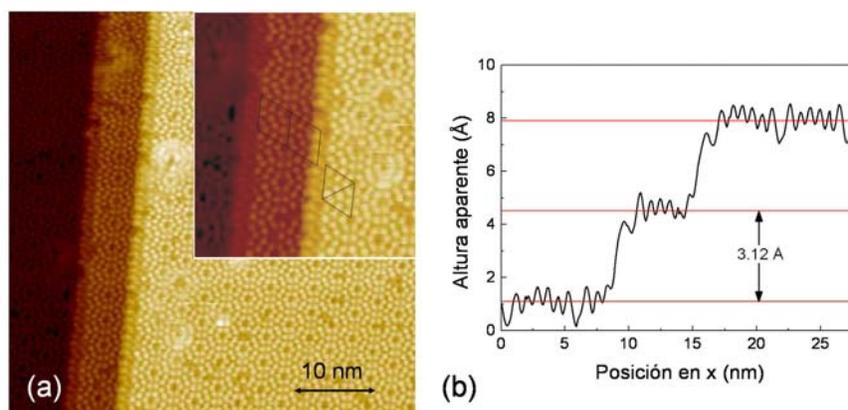


Figura 30: Escalones ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ , 2 V, 0.1 nA). Inset: Zoom del escalón. (b) Perfil de alturas para un escalón doble de Si (111).

La formación de escalones en esta superficie de Silicio tiene la característica de terminar con una celda unidad  $7 \times 7$ . Becker et al.<sup>120</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 30 se observan dos escalones seguidos, uno de ellos, de sólo una celda unidad de ancho. En el borde del escalón superior (el de color más claro) se observa que este borde está formado por una celda unidad del Si (111)-( $7 \times 7$ ). La altura de los escalones de Silicio es de 3.12 Å.

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. En la Figura 31 se muestran dos imágenes STM de la superficie de Si (111), la primera (a) es la imagen de la Figura 29 de los estados electrónicos desocupados de los átomos del Si. Cambiando la polaridad de la punta, podemos observar la imagen (b) generada por la conducción desde los estados ocupados, tomada con un voltaje negativo de  $-1$  V y una corriente de 0.7 nA.

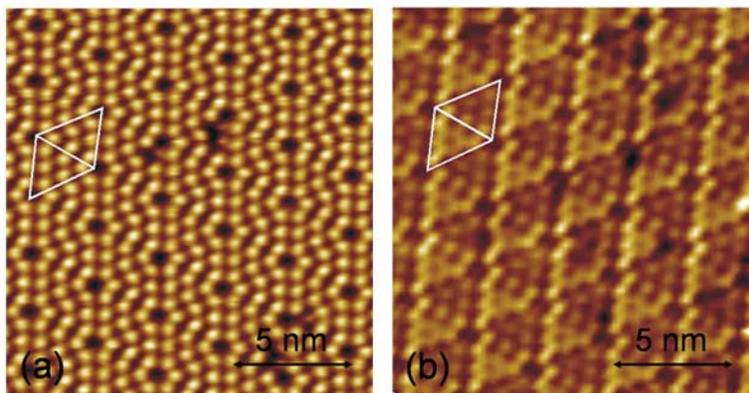


Figura 31: Si limpio, a) estados desocupados ( $15.5 \times 15.5 \text{ nm}^2$ , 1 V, 0.05 nA) y b) estados ocupados ( $15.4 \times 15.4 \text{ nm}^2$ ,  $-1$  V, 0.7 nA).

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 28 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 32 muestra imágenes de STM tomadas con 1 V de polarización de bias (estados desocupados) y 50 pA de corriente de túnel, para una cobertura menor a la monocapa de EP-PTCDI sobre Si (111)-( $7 \times 7$ ). La adsorción de estas moléculas se realizó a temperatura ambiente. Esta imagen muestra que, para bajas dosis, las moléculas prefieren adsorberse aisladas la una de la otra, sin formar un arreglo molecular. La figura muestra tres sitios de adsorción encontrados: (i) sobre la línea formada por dos huecos centrales, (ii) sobre un hueco central del Silicio con el eje molecular mayor alineado con el siguiente hueco central más próximo, y (iii) sobre el centro del triángulo formado por los tres huecos centrales más cercanos. No existe evidencia de la adsorción preferencial en los escalones del Silicio o en defectos.

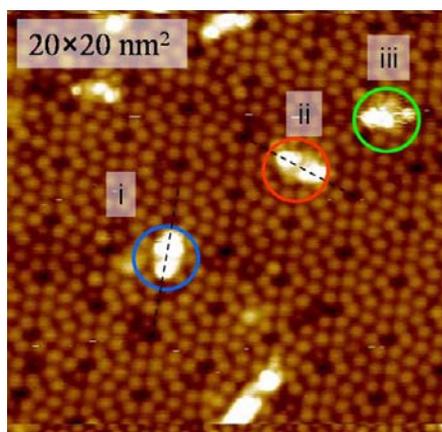


Figura 32: Imagen STM de moléculas EP-PTCDI aisladas adsorbidas sobre Si (111)-( $7 \times 7$ ).

También se puede observar en la Figura 32 que las moléculas lucen diferente para cada sitio de adsorción. La molécula alineada entre dos huecos centrales (i) muestra tres puntos brillantes mientras que la adsorbida sobre el hueco central (ii) aparece como dos puntos brillantes. Estas diferencias se pueden observar en la Figura 33 donde se muestran los perfiles de línea tomados a lo largo de la línea que une los huecos centrales para los dos sitios de adsorción mencionados. En ambos diagramas también se incluye un dibujo de la molécula en la posición correspondiente y la posición de los huecos centrales (líneas verticales más grandes y delgadas) así como de los átomos de Silicio (líneas verticales más gruesas y pequeñas).

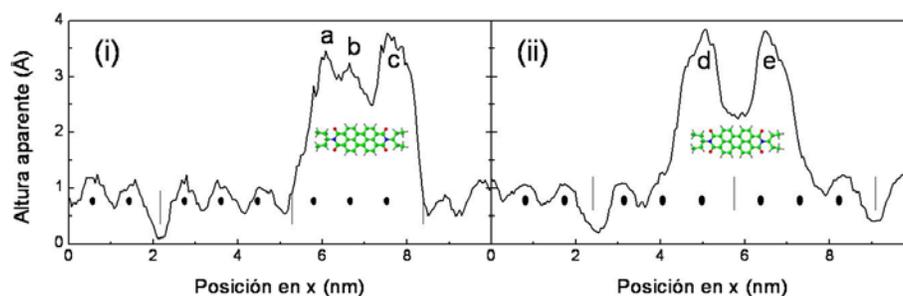


Figura 33: Perfil de línea de la molécula en la posición (i) entre dos huecos centrales consecutivos y (ii) encima de un hueco central del Silicio. Los huecos centrales del Si (111)-(7×7) se indican con líneas verticales.

El perfil de altura (i) de la molécula en la posición (i) entre huecos centrales no es simétrico y presenta tres máximos (a, b y c) localizados sobre la posición de átomos de Silicio. En este caso, el enlace entre el Oxígeno y el Silicio se puede ver modificado ya que las distancias entre los átomos de Oxígeno y los de Silicio en la dirección mayor de la molécula son bastantes diferentes. La molécula pudo ser movida hacia un hueco central produciendo así esta asimetría. No está claro si los picos provienen de los grupos radicales -EP, de los átomos de Silicio en presencia de la molécula o de una combinación de ambos. Por otro lado, el perfil (ii) que corresponde a la posición (ii) es simétrico y presenta dos máximos (d y e) ubicados cerca de los átomos de Silicio y de las posiciones de los grupos

radicales -EP de la molécula. Estos picos pueden deberse a la presencia de los grupos radicales que están ubicados en los extremos de la molécula fuera del plano de la PTCDI (como se mostrará en el capítulo 3.2.1.1), o a la presencia de los enlaces no saturados del Silicio que concentran densidad de carga sobre la molécula como ha sido propuesto para otra molécula similar PTCDI en Si (100)<sup>113</sup>. También se observa que las posiciones de los átomos de Oxígeno de la molécula están muy cerca a los átomos de Silicio, indicando un posible enlace entre C-O-Si como se observó para PTCDI en Si (111)<sup>100</sup>.

En la Figura 34 se muestra una secuencia de tres imágenes consecutivas de la superficie de Silicio con moléculas de EP-PTCDI adsorbidas. La primera imagen (a) fue tomada con un voltaje positivo de 1 V 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 (-1 V) 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 1 V para volver a la situación inicial.

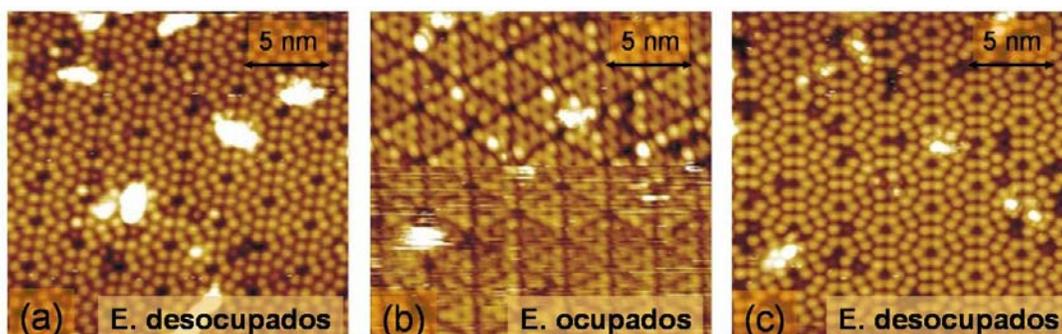


Figura 34: Imágenes de STM tomadas sucesivamente cambiando la polaridad del voltaje ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ; (a) 1 V, (b) -1 V, (c) 1 V; 0.05 nA). También se observan las moléculas de EP-PTCDI adsorbidas en distintos sitios del Silicio.

A partir de estas imágenes se observó que dependiendo de la polaridad del potencial de *bias* que censa los estados ocupados (potencial negativo) o los estados desocupados (potencial

positivo), las moléculas se veían o no, dependiendo del sitio de adsorción. Es decir, que los estados ocupados de las moléculas son menores a los estados desocupados.

La Figura 35 muestra imágenes STM de la muestra de Silicio para dosis mayores (pero aún menores a la monocapa) para diferentes temperaturas. Los paneles (a) y (b) muestran moléculas depositadas a temperatura ambiente y a 150 °C, respectivamente. No se observó un rearrreglo molecular para ninguno de los dos casos. Si aumentamos la temperatura de la muestra hasta 500 °C luego de haber realizado la adsorción (deposición a temperatura ambiente), tampoco se encontró ningún orden pero sí la disociación de las moléculas de EP-PTCDI dejando en la superficie pequeñas porciones de ésta. La combinación de estos resultados con los de la adsorción de moléculas aisladas para bajos recubrimientos indican que la interacción molécula-sustrato es mayor que la interacción molécula-molécula, comparándola con los resultados de Ag (111) (que se presentarán en el próximo capítulo).

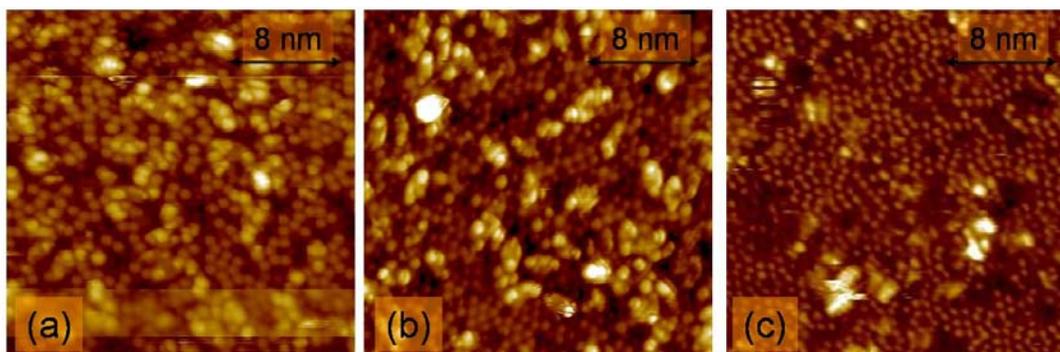


Figura 35: Imágenes de STM para dosis medianas ( $\leq 1$  MC) de EP-PTCDI realizadas (a) a temperatura ambiente (TA), (b) con el sustrato a 150 °C, y (c) luego de hacer un calentamiento a 500 °C de la muestra adsorbida a TA. Todas las imágenes son de  $25 \times 25$  nm<sup>2</sup>.

Si aumentamos la exposición para formar más de una monocapa las imágenes se vuelven muy inestables imposibilitando obtener resolución atómica o molecular. Sin embargo, luego de hacer el recocido de la superficie de Silicio con multicapas de EP-PTCDI a 500 °C se observó que en la superficie de Silicio aparecieron grandes islas de algún material

desconocido imposible de sacar con los pasos tradicionales de preparación del Silicio. Un material que es muy difícil de sacar una vez que ya está adsorbido en el Si, es el Carburo de Silicio. Una hipótesis, ya que no hicimos ningún estudio elemental de la muestra, es que se trataría de islas de SiC donde el Carbono proviene de la disociación de la molécula orgánica.

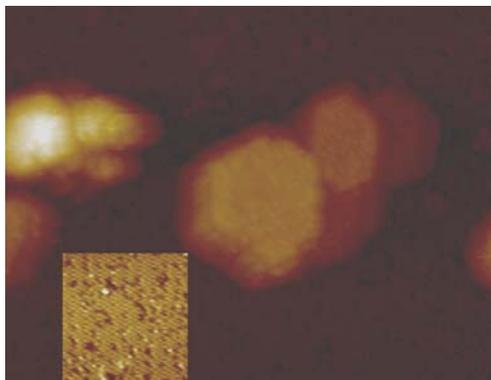


Figura 36: Islas de SiC sobre Si (111)-(7×7) ( $100 \times 76 \text{ nm}^2$ , 2 V, 0.2 nA). Inset: Zoom de la superficie de Si (111)-(7×7) fuera de las islas.

En la Figura 36 se muestra una imagen de las supuestas islas de SiC sobre la superficie de Si (111)-(7×7). Las dimensiones de estas islas varían mucho, sus dimensiones oscilan entre 18 y 38 nm de ancho y entre 0.8 y 4.6 nm de altura. Estas islas se encuentran cerca a los escalones de Si y tienen formas con simetría hexagonal. Fuera de las islas, encontramos Si (111) ordenado en la reconstrucción 7×7 como si se tratase la superficie original sin las supuestas islas de SiC cerca.

### 3.1.2. Resultados de AFM

Para coberturas mayores a la monocapa, es decir, para la formación de películas delgadas de EP-PTCDI sobre Silicio, la adquisición de imágenes de STM no fue posible porque se forma una película aislante y el STM no permite medir estas muestras. Para observar la topografía de la película tuvimos que recurrir al microscopio de fuerza atómica que permite

medir tanto superficies semiconductoras como superficies aislantes. Estas mediciones se realizaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica. La Figura 37 muestra dos imágenes de AFM de una película de EP-PCTDI de 20 nm de espesor crecidas en un cristal de Silicio. Observamos que la molécula crece formando islas 3D que no se juntan completamente. Resultados similares se obtuvieron para moléculas parecidas (PTCDA y DM-PTCDI)<sup>121</sup>. Los intentos de obtener información del orden molecular sobre las islas con el AFM no tuvieron éxito.

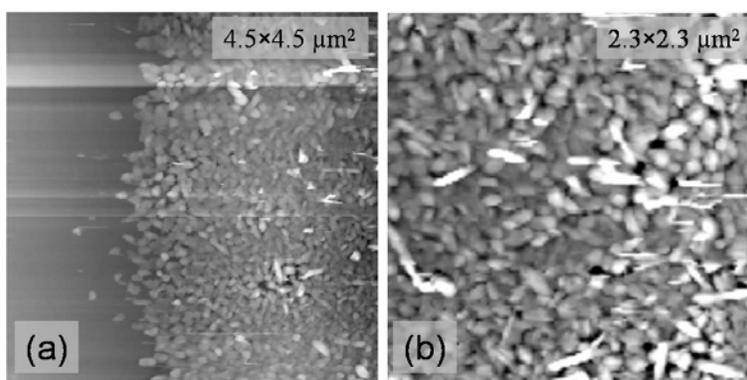


Figura 37: Imágenes de AFM de una película de 20 nm de EP-PTCDI crecida sobre una muestra de Silicio.

### **3.2. Adsorción y desorción de EP-PTCDI sobre la superficie de Ag (111)**

En el desarrollo de la tesis escogimos también el sustrato de Ag (111), porque se espera que su interacción con el adsorbato no sea tan fuerte como en el caso de Si y permita por lo tanto la formación de monocapas auto-ensambladas como se observó en los casos de PTCDA<sup>122, 123, 124, 125</sup>, PTCDI<sup>126, 127</sup> y otras moléculas más simples derivadas de la PTCDI<sup>108, 109, 111, 128</sup>.

En este capítulo presentaremos los resultados del estudio que hemos realizado sobre las características del auto-ensamblado y la estructura electrónica de películas delgadas de EP-

PTCDI crecidas en Ag (111), desde la adsorción de pocas moléculas hasta la formación de películas delgadas bajo condiciones de UHV. Éstas se estudiaron mediante un amplio conjunto de técnicas de análisis de superficies tales como AFM, AES, NEXAFS, STM, UPS, XPS, y se modeló mediante cálculos de DFT.

Además, como la estabilidad de la capa orgánica hasta temperaturas mayores que la temperatura ambiente (TA) es esencial para aplicaciones electrónicas donde las temperaturas usadas para la fabricación de los dispositivos están en el rango de 50 a 150 °C, se estudió la estabilidad térmica de las películas crecidas a temperatura ambiente, en un rango más extendido de temperaturas, entre 20 y 450 °C.

### **3.2.1. Adsorción**

#### **3.2.1.1. Resultados de STM y AFM y el modelo teórico de DFT**

##### *Crecimiento de una monocapa*

La Figura 38 muestra una imagen de STM correspondiente al primer paso de la adsorción para recubrimientos pequeños de EP-PTCDI. Las imágenes en el régimen menor a la monocapa (MC), menos de 0.3 MC, muestra que el proceso de auto-ensamblado empieza en los bordes de los escalones que están alineados con las direcciones principales  $[10\bar{1}]$  o  $[\bar{1}10]$  de la Ag (111)<sup>129</sup>. Comparando las dimensiones de la molécula con las estructuras observadas en las imágenes de STM podemos inferir que el plano del núcleo de la molécula (PTCDI) se encuentra acostado paralelo al sustrato (no de canto) y está orientado casi paralelo al borde del escalón. Bajo las condiciones experimentales optimizadas del STM necesarias para obtener resolución molecular de las EP-PTCDI, es decir, voltajes altos (entre 2 y 4 V) y corrientes de túnel pequeñas (50 pA), los átomos de Plata del sustrato no se pueden ver porque la punta estaría demasiado lejos de los átomos de Plata. Si usamos las condiciones de corriente y voltaje usadas para la Plata (500 pA y 0.5 V), no logramos ver

las moléculas porque la punta estaría arrastrándolas. Esto no nos permite determinar los sitios de adsorción de las moléculas orgánicas con respecto a la posición de los átomos de Plata del sustrato.

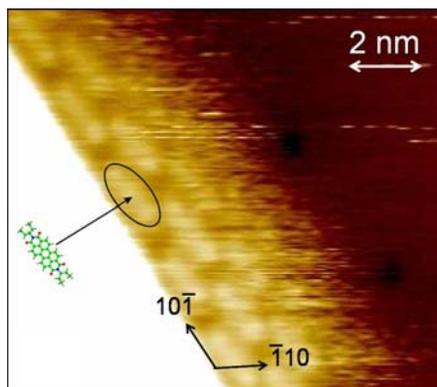


Figura 38: Imagen de STM de un escalón monoatómico donde las moléculas de EP-PTCDI empiezan a ordenarse (+3 V; 50 pA).

Para mayores recubrimientos, pero aún menor que la monocapa, comienzan a desarrollarse islas a partir de los escalones. La Figura 39 (a) muestra estas islas cercanas a un borde de escalón y la parte (b) muestra una ampliación de una isla donde podemos ver el inicio del proceso de auto-ensamblado. Otras moléculas derivadas de la PTCDI con grupos alkanos más cortos (DM-PTCDI) crecidos en Ag (111) muestran un comportamiento similar aunque con otro orden molecular <sup>110</sup>.

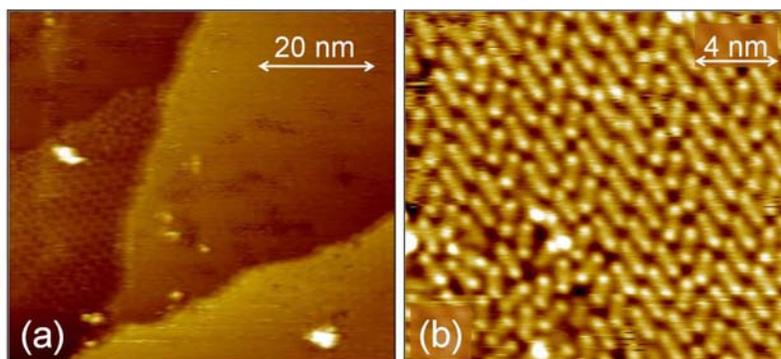


Figura 39: Formación de islas con dominios ordenados de EP-PTCDI. (a) Escalón con la isla de moléculas ordenadas. (b) Ampliación de una isla ordenada. (+3 V; 50 pA).

El perfil de alturas medido para la primera fila de moléculas y para la isla formada cerca a un escalón indican una altura aparente (la altura dada por el STM en el modo de corriente constante) de 1.1-1.5 Å, menor que el de un escalón monoatómico de Ag (111) (2.39 Å), lo cual parece demasiado pequeño.

Si aumentamos el recubrimiento de las moléculas de EP-PTCDI, obtenemos una monocapa auto-ensamblada con la superficie de Ag (111) totalmente cubierta. Una monocapa de EP-PTCDI equivale a 0.02 moléculas EP-PTCDI/átomos Ag. La Figura 40 (a) muestra una imagen de STM de la monocapa ordenada. Al analizar varias imágenes con este recubrimiento, podemos determinar que las moléculas todavía permanecen con el núcleo de la molécula (PTCDI) plano sobre la superficie con una celda unidad descrita en la Figura 40 (b).

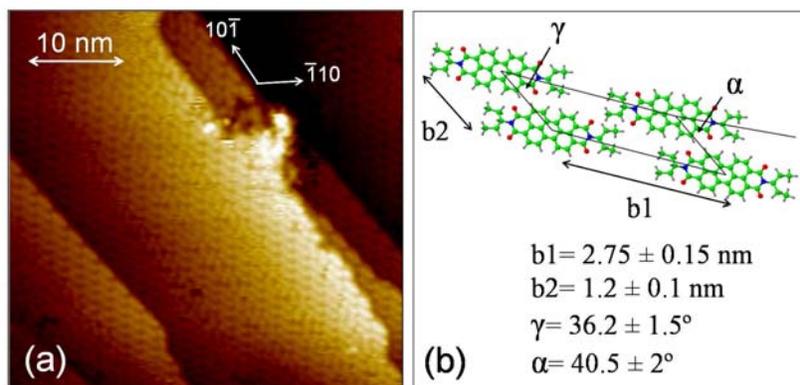


Figura 40: (a) Imagen de STM correspondiente a una monocapa totalmente cubierta de moléculas auto-ensambladas de EP-PTCDI (+2.5 V; 50 pA). (b) La estructura de la celda unidad para la monocapa.

La celda unidad que se muestra en la Figura 40 (b) ( $|b_1| = 2.75$  nm,  $|b_2| = 1.2$  nm y  $\gamma = 36.2^\circ$ ), se obtuvo a partir de graficar las moléculas sobre distintas imágenes de STM con recubrimiento de una monocapa, y sacar una celda unidad promedio ya que todas coincidían dentro de una discrepancia del 15%.

Los resultados geométricos de los cálculos de DFT realizados para una sola molécula aislada de EP-PTCDI y para una monocapa auto-ensamblada sobre Ag (111) se muestran en la Figura 41. Empezando por la configuración geométrica descrita en el diagrama de la Figura 25, se calculó mediante el código VASP la configuración de la molécula relajando todas las coordenadas de todos los átomos. La configuración óptima se muestra en la Figura 41 (a) donde se observa que la molécula no permanece completamente plana: los grupos terminales -EP rotan con respecto al plano del núcleo de PTCDI y el núcleo de PTCDI se curva ligeramente.

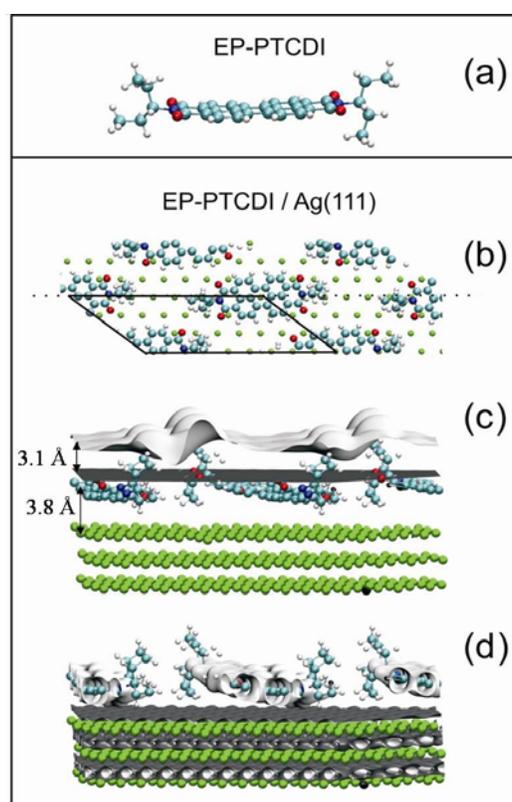


Figura 41: Resultados de los cálculos de DFT. (a) Configuración geométrica optimizada de una molécula aislada de EP-PTCDI; Vistas superior (b) y laterales (c-d) de la configuración geométrica optimizada de una monocapa de EP-PTCDI sobre Ag (111). Superficies de igual valor de densidad de carga espacial (isodensidad) de EP-PTCDI/Ag(111) (gris claro) y Ag (111) limpia (gris oscuro). Valores de isodensidad: (c)  $2 \times 10^{-5}$  y (d)  $4 \times 10^{-2}$  estados/volumen.

Para realizar los cálculos de la adsorción de una monocapa sobre Ag (111) usamos, como configuración inicial, los parámetros geométricos optimizados que calculamos para la molécula aislada, formando una estructura bidimensional similar a la estructura de la monocapa observada en el experimento. Esta monocapa se colocó sobre un monocristal de Ag (111) formado por tres capas atómicas. Para llevar a cabo los cálculos de DFT dentro de la aproximación de supercelda-*slab*, necesitamos conmensurar la celda unidad de las moléculas adsorbidas con el sustrato de Ag (111). Para trabajar con la menor cantidad de átomos de Ag, escogimos una celda unidad de la molécula con  $|a1| = 2.65$  nm,  $|a2| = 1.28$  nm y  $\gamma = 36.2^\circ$ , que es muy cercana (dentro del error experimental) a la celda deducida de las imágenes de STM (Figura 40 (b)). La vista superior de la configuración optimizada se muestra en el panel (b) de la Figura 41. El arreglo de las moléculas en la monocapa permanece completamente por encima de la superficie de Plata, los grupos terminales de -EP se corren hacia arriba y permanecen rotados con respecto al núcleo de PTCDI, que continúa curvado y forma un ángulo de  $6^\circ$  con respecto de la superficie plana. No se observó una relajación significativa de la distancia entre las capas de Ag con respecto al valor observado para el *bulk* de Ag.

Los paneles (c) y (d) de la Figura 41 muestran la densidad de carga parcial (PARCHG) evaluada dentro de un rango de energía de los electrones entre la energía de Fermi de la Ag (111) y +3 eV. En la aproximación de Tersoff-Hamann <sup>130</sup>, la densidad de carga parcial describe las imágenes de STM cuando el potencial de bias es +3 eV y el valor de isodensidad ( $n(I)$  [ $\text{Å}^{-3}$ ]) es proporcional a la corriente prefijada en los experimentos de STM de corriente constante ( $I$  [nA]) <sup>131</sup>. En estos paneles presentamos dos casos límites de valores de isodensidad: (c)  $2 \times 10^{-5}$  y (d)  $4 \times 10^{-2}$  estados/(volumen de celda unidad), que representan mediciones de STM a corrientes constantes baja y alta, respectivamente. En ambos paneles, las curvas grises claras corresponden a la superficie de isodensidad de EP-PTCDI/Ag(111) y las curvas oscuras a la superficie de Ag (111) (mismo cristal sin las moléculas).

La Figura 41 (d) muestra que cuando la isodensidad es alta, lo cual corresponde a una alta corriente en el STM, es posible observar la corrugación electrónica de la superficie metálica (curva gris oscura). Además, la curva de isodensidad de las moléculas no las rodea por completo dejando los grupos terminales fuera de la superficie de nivel. Estos resultados explicarían por qué en el modo de corriente constante (para corrientes altas) es muy difícil obtener imágenes STM que muestren tanto los átomos del sustrato como la molécula entera en una misma imagen. La ausencia de una densidad de carga significativa alrededor de los grupos terminales haría que la punta pase a través de ellos para buscar densidad de carga sobre la superficie de Plata, afectando la organización molecular o modificando la punta misma. Por otro lado, cuando el isovalor es lo suficientemente bajo, la curva de isodensidad rodea completamente la molécula, con lo cual es posible ver la molécula de EP-PTCDI entera (Figura 41 (c)), pero se pierde la corrugación electrónica proveniente de los átomos de Plata.

Nótese que en el panel (c) de la Figura 41, las mayores alturas en la curva de isodensidad corresponden a los grupos terminales rotados. Estos máximos explican los puntos brillantes observados en los extremos de las moléculas de EP-PTCDI en las imágenes de STM (Figura 39 (b)).

Dado que las imágenes de STM se tomaron en modo de corriente constante, la altura aparente de una molécula adsorbida con respecto de la superficie puede ser calculada de la distancia perpendicular a la superficie entre las curvas de isodensidad de EP-PTCDI/Ag(111) y de la Ag (111) limpia. La curva de isodensidad para la superficie de Ag (111) limpia (Figura 41 (c)) aparece más alejada de la superficie que la curva de isodensidad correspondiente a EP-PTCDI/Ag(111) (para el mismo valor, muy pequeño, de isodensidad). Esto conlleva a una altura aparente (tomada de las curvas de isodensidad entre la molécula y la Ag: 3.1 Å) menor a la distancia real entre la molécula y los átomos del sustrato (3.8 Å). Aún cuando la altura aparente calculada fue mayor que la experimental (~ 1.3 Å), este resultado puede empezar a explicar esta tendencia.

*Crecimiento de multicapas*

Si continuamos aumentando la dosis hasta llegar a un recubrimiento de 4 MC, empezamos a ver el crecimiento de islas 3D formadas por capas ordenadas de EP-PTCDI (ver Figura 42). Estas islas muestran una superficie menos ordenada que la monocapa, con un espaciamiento entre planos sucesivos de moléculas de 2.6 Å, mayor que la altura aparente de las islas monoatómicas o de las moléculas cercanas a los escalones. Esta diferencia indica que la interacción entre las moléculas de capas sucesivas sería menor que la de las moléculas con el sustrato metálico, como se sabe para otras moléculas de Perileno funcionalizadas <sup>125</sup>. El tamaño de la molécula y su ordenamiento para 4 MC es similar a los encontrados para la primera monocapa, sugiriendo que las moléculas se apilan con los núcleos de PTCDI paralelos en capas consecutivas con un ordenamiento similar al de la monocapa.

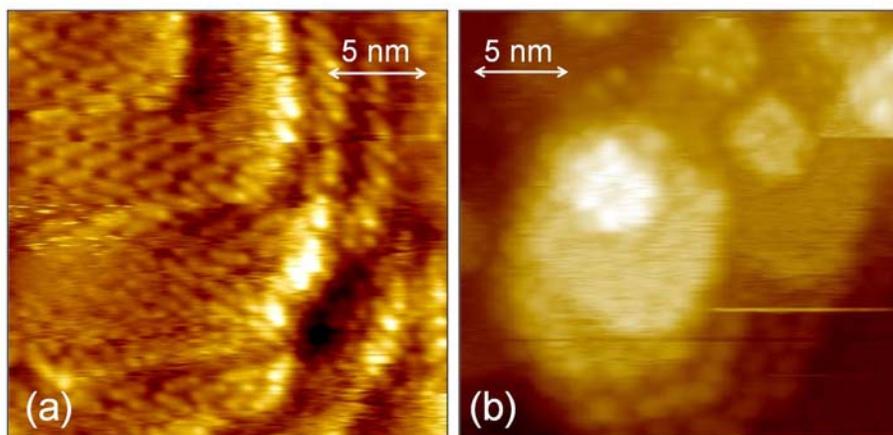


Figura 42: Imágenes de STM correspondientes al crecimiento de islas tridimensionales de EP-PTCDI para recubrimientos de alrededor de 4 MC (+3 V; 50 pA).

Fue extremadamente difícil medir películas más gruesas con el STM por lo cual cambiamos al microscopio de fuerza atómica en aire tal como lo hicimos para la superficie de Silicio en el capítulo anterior. En la Figura 43 se muestran dos imágenes de AFM de  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  y  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  obtenidas luego de crecer una película de EP-PTCDI de

20 nm de espesor en un ambiente de ultra alto vacío. Se observa claramente a partir de estas imágenes que las estructuras 3D continúan formándose al aumentar la exposición. La topografía de la superficie se forma de granos o islas de 160 a 240 nm de diámetro con una rugosidad (desviación cuadrática media de la distribución de alturas) de 150 Å. También se observó del perfil de alturas de las imágenes, que hay pequeñas regiones en la película donde hay pocas capas de moléculas, esto se ve como regiones negras donde las estructuras de islas no se juntan en su totalidad. Algunas de estas regiones se indican con flechas blancas en la figura. El orden molecular de estas islas no se pudo obtener con el AFM.

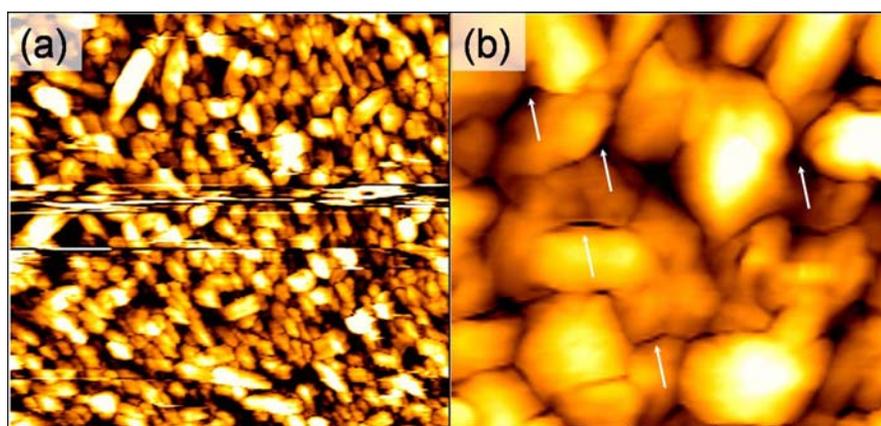


Figura 43: Imágenes de AFM de (a)  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  y (b)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  de una película de EP-PTCDI de  $\sim 20$  nm de espesor. Las flechas blancas en el panel (b) indican algunas regiones de la muestra donde las estructuras 3D no se llegan a juntar.

### 3.2.1.2. Resultados de TOF-DRS

Se estudió la cinética de adsorción empezando por la adsorción de bajas dosis de moléculas hasta la formación de varias capas de EP-PTCDI mediante TOF-DRS. La técnica de TOF-DRS ha demostrado ser eficaz en determinar la cinética de adsorción de moléculas orgánicas como alkanotioles en  $\text{Ag}^{132}$  donde se lleva a cabo un proceso de crecimiento más complejo que consiste en diferentes etapas de adsorción.

En el panel (a) de la Figura 44 se muestran algunos espectros característicos de TOF-DRS para una superficie limpia de Ag y para diferentes coberturas de EP-PTCDI, adquiridas con un haz de iones de  $\text{Ar}^+$  de 4.2 keV, una corriente total menor que  $10^{-12}$  A y un ángulo de incidencia de  $15^\circ$ .

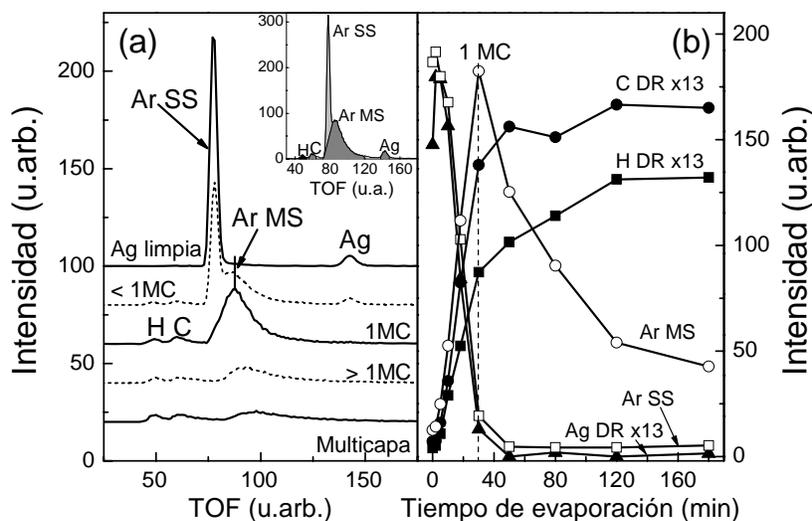


Figura 44: (a) Espectros de TOF-DRS para EP-PTCDI depositada en Ag (111), también se muestra en la parte superior, las áreas de integración usadas para el panel (b).

(b) Intensidades de TOF-DRS versus el tiempo de evaporación.

La superficie limpia (espectro superior) muestra el pico de dispersión simple (SS) de Ar (átomos de Argón dispersados mediante una colisión única con un átomo de Plata) y el pico de emisión directa (DR) de la Ag (átomos de Plata emitidos a partir de un evento de colisión simple). La adsorción inicial de moléculas de EP-PTCDI da un espectro donde los picos característicos mencionados en la oración anterior decrecen, y nuevos picos de DR de H y C aparecen. En este caso también se observa que aparece un pico de dispersión múltiple (MS) de Ar que corresponde a colisiones de Ar con átomos de la molécula y con átomos del sustrato. El espectro que se obtiene en esta situación (el segundo desde el extremo superior) corresponde aproximadamente a las condiciones de la superficie de la imagen de STM de la Figura 38. Con mayores dosis, se forma una monocapa completa, tal

como se vio en la imagen de STM de la Figura 40, que se caracteriza en el espectro de TOF-DRS por la desaparición completa de los picos SS de Ar y DR de Ag, y la máxima intensidad del MS de Ar. Finalmente, el crecimiento de la multicapa (Figura 42) se caracteriza por la subsiguiente evolución del pico MS que decrece en intensidad y se mueve hacia mayores tiempos de vuelo (es decir, menores energías), proviniendo en este caso, de colisiones múltiples de Ar dentro de la capa orgánica más gruesa, sin llegar al sustrato de Plata.

La evolución de las intensidades que describen el proceso de crecimiento, incluyendo la información de la interfase, se muestra en el panel (b). Notar que el crecimiento de las señales de H y C hasta una monocapa es lineal, indicando que el coeficiente de pegado (la razón entre el número de moléculas que son adsorbidas en la superficie y el número total de moléculas que llegan a la superficie) es constante hasta completar la primera monocapa. Combinando estos resultados con las observaciones del STM podemos decir que el ritmo de crecimiento es constante, sin favorecer la formación de islas 3D hasta completar la primera monocapa. Para coberturas mayores que una monocapa, es difícil obtener esta información con TOF-DRS.

### **3.2.1.3. Resultados de la banda de valencia y cálculos DFT de la densidad parcial de estados**

Los experimentos de UPS para medir la banda de valencia en el estudio de adsorción de EP-PTCDI fueron realizados con luz sincrotrón p-polarizada de 30 eV. Los espectros correspondientes se muestran en la Figura 45. En el panel de la izquierda se muestran espectros de UPS extendidos (que incluyen la región de la banda 4d de la Plata limpia) para superficies de Plata limpia, y con 1.3 y 25.5 MC de EP-PTCDI (definimos 1 MC como el tiempo de evaporación correspondiente a la formación de 1 MC en los experimentos de STM) de EP-PTCDI. En el panel de la derecha se muestra una ampliación de la región justo por debajo del nivel de Fermi. El espectro de la superficie limpia de plata también se muestra para comparación (curva inferior).

Para coberturas de 1 MC, observamos una modificación en el espectro de la banda de valencia de la Plata donde aparecen nuevas características en la región justo por debajo del nivel de Fermi. Estructuras similares han sido observadas para la adsorción de PTCDA en Au, Ag y Cu<sup>133, 134</sup> y para la deposición de PTCDI y DM-PTCDI en GaAs(100) pasivado con S<sup>135</sup>.

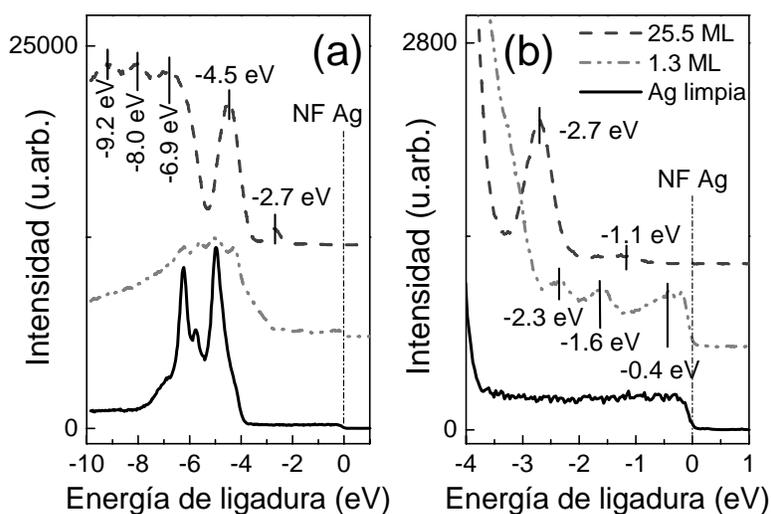


Figura 45: (a) Espectros de UPS que muestran la banda de valencia de evaporaciones de 0, 1.3 y 25.5 MC de EP-PTCDI en Ag (111). (b) Región ampliada de los espectros en (a) alrededor del nivel de Fermi (NF).

Para explicar las estructuras encontradas, se realizó un cálculo con DFT para obtener la densidad de estados total proyectada (PDOS). Los resultados se muestran en la Figura 46 donde los paneles (a) y (b) corresponde a una molécula aislada donde se pueden distinguir los estados electrónicos más altos ocupados (HOMO) y los más bajos desocupados (LUMO). Los paneles (c) y (d) corresponden a una monocapa de EP-PTCDI ordenada sobre la superficie de Ag (111). El primer rasgo que se observa es que cuando la molécula se pone sobre la Plata, los estados electrónicos de la molécula aislada se corren hacia menores energías desplazando el estado LUMO sobre la energía de Fermi de la Ag (111) limpia.

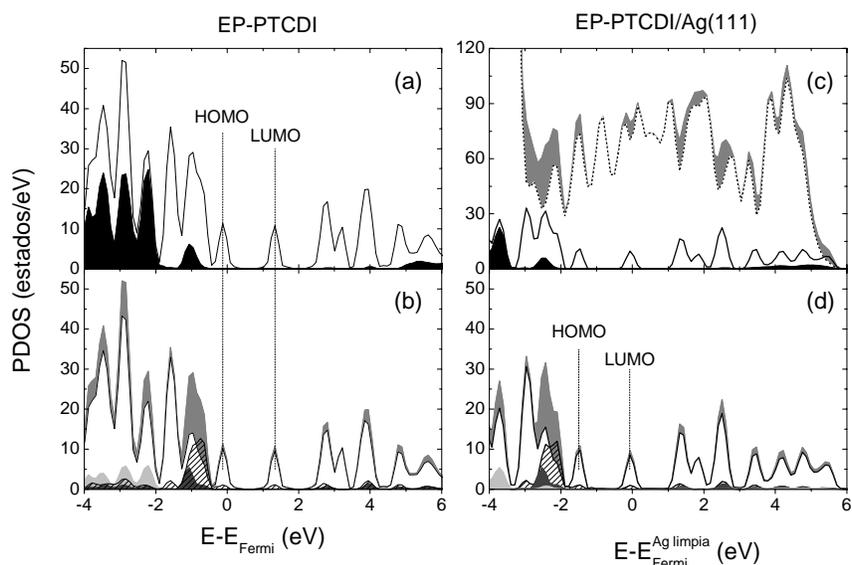


Figura 46: Densidad de estados proyectados (PDOS) para (a y b) una molécula de EP-PTCDI aislada, y (c y d) una monocapa de EP-PTCDI sobre Ag (111). (a) PDOS total de la molécula aislada (curva negra) y contribución de los grupos terminales -EP (zona sombreada). (b) PDOS total de la molécula aislada discriminada en las contribuciones de cada átomo. Gris: molécula total; Blanco: Carbono; Gris claro: Hidrógeno; Gris oscuro: Nitrógeno; y Negro con líneas diagonales: Oxígeno. (c) El área gris indica la diferencia entre el PDOS total y el de la Ag (curva negra punteada). La curva negra y el área negra sombreada son las contribuciones al PDOS de la molécula entera y de los grupos terminales -EP, respectivamente. (d) Igual que el gráfico (b) pero para la molécula adsorbida.

Para una monocapa, la primera estructura que se observa en el espectro de UPS, a una energía de ligadura de  $-0.4$  eV se puede asociar con el llenado parcial de los orbitales moleculares desocupados (LUMO) que están formados principalmente por átomos de Carbono de la PTCDI, indicando que existe una transferencia de carga desde el sustrato hacia la molécula. La estructura en  $-1.6$  eV y el ensanchamiento observado en la banda 4d de la Plata (para energías menores que  $-3$  eV) se deben a los electrones de C del núcleo de PTCDI. Por otro lado, el panel (d) de la Figura 46 muestra que la estructura observada en el

espectro de UPS en -2.3 eV está formada por estados provenientes de toda la molécula: átomos de N, O y C tanto del núcleo de PTCDI como del grupo radical de -EP.

Para el espectro de UPS de la multicapa, que corresponde aproximadamente a 25 MC, el estado HOMO neutral se corre hasta una energía de ligadura mayor (en -2.7 eV), de acuerdo con reportes en la literatura <sup>133</sup>. También se observa que los estados electrónicos con energías de ligaduras de hasta 1.1 eV respecto del nivel de Fermi desaparecen, indicando la apertura de un *gap* como es de esperar en la formación de películas semiconductoras. Estructuras similares han sido observadas para multicapas de DM-PTCDI <sup>133</sup> y PTCDI <sup>134</sup>, sugiriendo que para las EP-PTCDI se puede esperar un *gap* de energía de alrededor de 2 eV.

La zona de la banda 4d de la Plata está claramente modificada para una cobertura de una monocapa y totalmente encubierta por estados de la molécula para 25.5 MC. En el caso de la multicapa, aparte del estado HOMO en -2.7 eV, el espectro muestra un pico en -4.5 eV y tres picos en -6.9, -8.0 y -9.2 eV, que son atribuidos a estados más ligados en la película molecular no perturbados por el sustrato <sup>134</sup>.

#### 3.2.1.4. Resultados de XPS

Los espectros de XPS para C 1s, O 1s y N 1s para distintos recubrimientos (1.1, 1.9 y 20 MC) de EP-PTCDI se muestran en la Figura 47. Los espectros se adquirieron en emisión normal en la geometría de dispersión de luz p-polarizada. Los espectros son similares a aquellos obtenidos para una molécula similar, DM-PTCDI, adsorbida en Ag <sup>114, 134</sup>. Para multicapas, el espectro de C 1s muestra una estructura principal centrada en 285.4 eV, formada por las contribuciones de los átomos de C del núcleo del Perileno, y una pequeña estructura en 288.5 eV. Mientras que la estructura principal es asociada a los átomos de C en un ambiente aromático y en los grupos -EP, el pico más pequeño en energías de ligadura mayores se le atribuye a los átomos de C carboxílicos del grupo Imida. A pesar de la pobre

relación señal/ruido para el espectro de O 1s, éste presenta una estructura principal en 531.9 eV y un pequeño hombro alrededor de 534 eV, que está asociado con el satélite del pico principal. Finalmente, el espectro de N 1s presenta un pico en 400.7 eV.

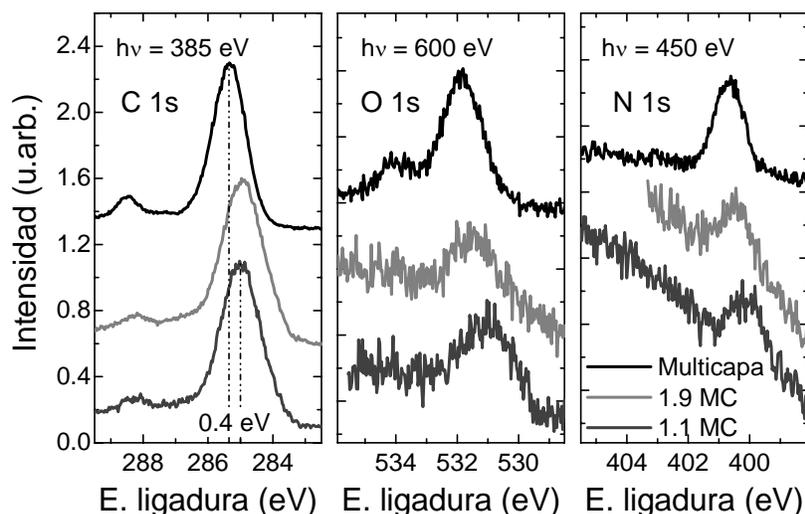


Figura 47: Espectros de XPS de C 1s, O 1s y N 1s medidos para 1.1, 1.9 y 20 capas de EP-PTCDI depositadas en Ag (111). Los espectros no están normalizados entre sí, no muestran resultados cuantitativos sino sólo cualitativos.

Para menores coberturas (alrededor de una monocapa), el pico de C 1s es más ancho y está corrido en 0.4 eV a menores energías de ligadura. El corrimiento de un pico en los espectros de XPS puede deberse a dos motivos principales: una contribución de estado inicial o una contribución de estado final. La contribución de estado inicial se debe a una transferencia de carga entre los átomos vecinos de la molécula que, dependiendo de la electronegatividad de cada uno, pueden ceder o atrapar electrones y así se produce un desplazamiento del nivel interno a energías menores haciéndolo un nivel más ligado. Este cambio en el nivel interno produce corrimientos de los picos de fotoemisión, llamados corrimientos químicos. La contribución de estado final ocurre luego de producido el agujero que deja el electrón fotoemitido (de ahí viene su nombre de estado final), este agujero se apantalla por electrones de su entorno. Por lo tanto, en el caso de la monocapa esos electrones vendrían de la Plata y de las otras moléculas de EP-PTCDI auto-

ensambladas. En el caso de la multicapa, el apantallamiento proviene de los electrones de las otras moléculas desordenadas. La energía de estos electrones va a ser menor o mayor dependiendo si está más o menos apantallado. Como en el caso de la monocapa la energía de ligadura del C 1s es menor que en el caso de la multicapa, esto indicaría que el nivel 1s del Carbono en la monocapa está más apantallado que en el caso de la multicapa. Esto es consistente con que para el caso de la monocapa de EP-PTCDI esos electrones pueden venir de la superficie de Plata, como se sugiere de los cálculos de las densidades parciales de estados y de los espectros de UPS. En el caso de la multicapa que tiene propiedades semiconductoras, la transferencia de carga debería ser desde moléculas vecinas a la del fotoelectrón que en principio van a tener menor conductividad eléctrica que estando en contacto directo con la superficie conductora de Plata.

A pesar de la poca intensidad, el espectro correspondiente a los bajos recubrimientos en los casos de N 1s y O 1s confirman la tendencia observada para C 1s, como se espera para una configuración plana donde todos los grupos de la molécula interactúan con el sustrato.

Para obtener más información, ajustamos los picos del espectro de C 1s de la monocapa y multicapa siguiendo el análisis del trabajo de Zahn et al.<sup>114</sup>, los resultados se presentan en la Figura 48. Cada espectro se descompuso en picos de Voigt y cada pico se caracterizó con el mismo ancho Lorentziano de  $W_L = 75$  meV y un ensanchamiento de  $W_G = 800$  meV.

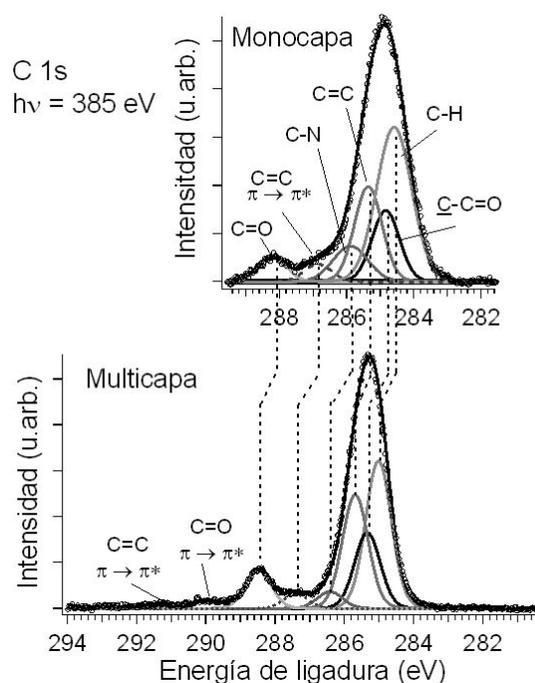


Figura 48: Resultados del ajuste de picos del espectro XPS de C 1s de una monocapa y una multicapa de EP-PTCDI adsorbido sobre Ag (111).

La estructura principal del espectro de la multicapa se ajustó con cuatro componentes. La componente de menor energía de ligadura, en 285 eV está asociada a los átomos de C ligados al H, o en el núcleo de perileno o en los grupos terminales -EP; la segunda componente en 285.4 eV está relacionado con los átomos de C involucrados en los enlaces C-C=O; la tercera componente en 285.7 eV está relacionada con los átomos de C en el centro de la parte de perileno, caracterizada por el enlace C=C; y la cuarta componente en 286.4 eV está asociada a los átomos de C ligados al N en el enlace C-N. Una estructura separada en 288.5 eV está asociada a los átomos de C en los grupos C=O. Se observan estructuras adicionales presentes en 287.4 eV, 290 eV y 291.4 eV que pueden ser asignadas a las excitaciones multielectrón (satélites) asociadas a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*_{C=C}$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*_{C=O}$  and  $\pi \rightarrow \pi^*_{C=C}$  siguiendo la referencia 114.

Las mismas componentes usadas para el ajuste del espectro de multicapas fueron usadas para ajustar el espectro de una monocapa como se muestran en la Figura 48. Puede verse

que todos los componentes se corren hacia menores energías de ligadura, y se ensanchan. Como se explicó anteriormente, esto puede deberse al apantallamiento de los huecos del núcleo del C 1s por los electrones del sustrato, relacionado a la redistribución de cargas dentro de la molécula o a la transferencia de carga entre el metal y los grupos terminales funcionales de la molécula. La persistencia de los satélites indica que la naturaleza aromática de la molécula se mantiene en la adsorción.

### 3.2.1.5. Resultados de NEXAFS

La Figura 49 muestra los resultados de absorción de rayos X para distintas dosis de EP-PTCDI. Los espectros fueron normalizados para que coincidan al compararlos para energías del fotón mucho menores y mucho mayores a la región del borde. Esto es equivalente a normalizar la señal al número de átomos de C muestreados.

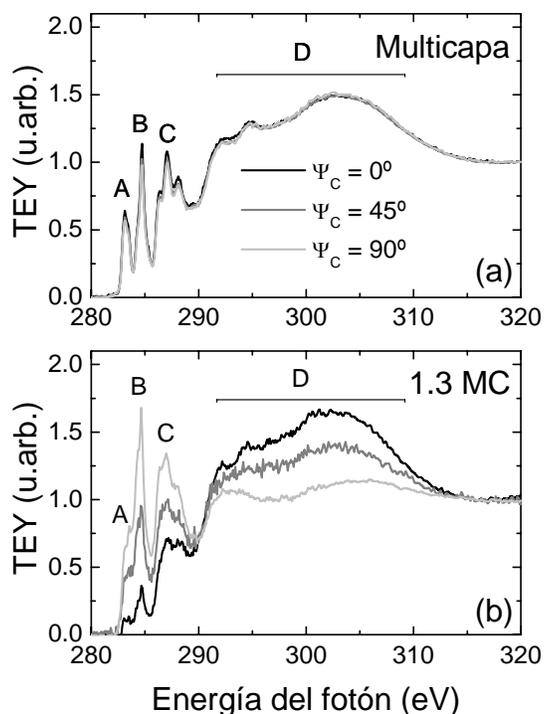


Figura 49: Espectros de NEXAFS para el borde de C 1s tomados en  $\Psi_C$  igual a 0, 45 y 90° para 1.3 y 24.2 MC de EP-PTCDI en Ag (111).

Los espectros de NEXAFS para bajas y altas dosis de EP-PTCDI presentan múltiples estructuras que han sido marcadas de A a D. Comparando con sistemas relacionados<sup>134, 136, 137, 138, 139</sup>, la estructura A está asociada con transiciones  $\pi^*$  de átomos de C 1s en el núcleo de perileno de la molécula a su estado LUMO, la estructura B a las transiciones  $\pi^*$  de los mismos átomos de C a los estados LUMO+1 y a otros estados de mayor energía, y el multiplete C a transiciones entre estados del grupo Imida y de los grupos terminales -EP a los orbitales LUMO y los que le siguen en energía. Las estructuras anchas a mayores energías del fotón, nombradas D, están asociadas a las transiciones de tipo  $\sigma^*$  desde átomos de Carbono en el anillo aromático y los grupos radicales -EP a estados desocupados de la molécula en el vacío.

La Figura 50 muestra ajustes de picos simples para las estructuras A y B para ambas coberturas (1.3 y 24.2 MC) con  $\Psi_C = 0^\circ$  correspondiente a las condiciones de polarización s. Se puede observar a partir de ambas figuras que la estructura A es severamente reducida para coberturas pequeñas en comparación con el caso de multicapas. Esto puede estar relacionado con el llenado parcial del estado LUMO a bajas coberturas, como se observa con la aparición de una estructura adicional justo por debajo del nivel de Fermi en la banda de valencia de fotoemisión. Si los estados LUMO se llenan, esto puede resultar en una reducción de la fuerza del oscilador para la estructura A, que está asociada con transiciones a este estado vacío. Este efecto fue previamente observado y discutido para la deposición de PTCDA en Ag<sup>134, 137</sup> y para la deposición de Perileno en Cu,<sup>139</sup> que resultó en mayores modificaciones de la forma del espectro. En nuestro caso, sólo se observa una atenuación que puede ser asociada a una interacción química más débil entre el núcleo Perileno de la molécula y el sustrato, probablemente debida a la presencia de los grupos radicales -EP.

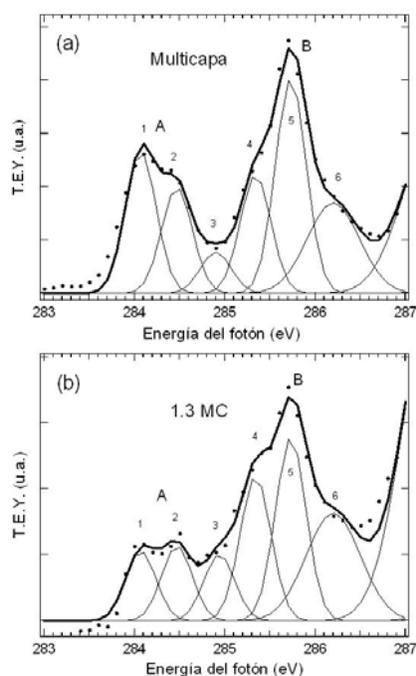


Figura 50: Región ampliada de las estructuras A y B indicadas en la Figura 49.

Respecto a la dependencia angular del espectro, se observan dos comportamientos distintos para coberturas bajas y altas. Para bajo recubrimiento, se observa un claro efecto de dichroísmo lineal en la Figura 49 (b) mientras que los efectos angulares desaparecen progresivamente al aumentar el espesor de la película en el panel (a). Para coberturas de una monocapa la dependencia angular sugiere una configuración plana del núcleo de PTCDI de la molécula EP-PTCDI. Las transiciones  $\pi^*$  tienen su momento dipolar orientado perpendicular al plano molecular, y muestran un máximo en intensidad cuando el vector del campo eléctrico está orientado paralelamente a él; esto ocurre en el caso de  $\Psi_C = 90^\circ$  (dispersión de luz p) (Figura 51). Lo opuesto ocurre para transiciones  $\sigma^*$ , que tiene momentos dipolares en el plano molecular.

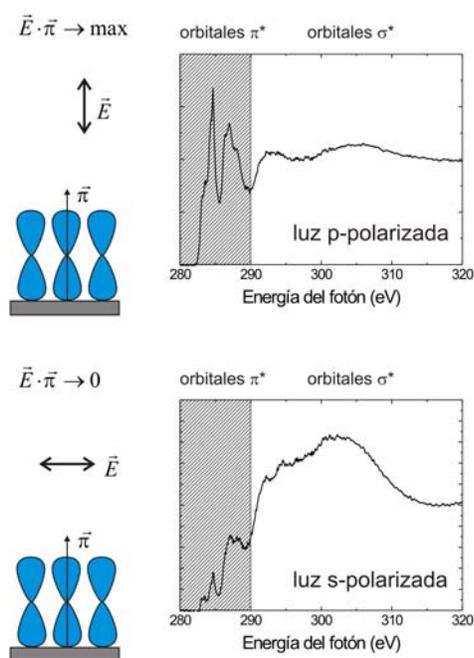


Figura 51: Diagrama de la dependencia de polarización en las intensidades de las transiciones  $\pi^*$  y  $\sigma^*$  para una molécula plana  $\pi$ -conjugada que se adsorbe paralela a la superficie del sustrato.

Para estimar la orientación promedio del plano molecular con respecto al plano de la superficie para bajos recubrimientos (1.3 MC), monitoreamos la dependencia angular de las resonancias  $\pi^*$  (estructuras A y B). En la Figura 52 se muestra el comportamiento de la intensidad de las transiciones  $\pi^*$  (la suma de A y B) medido para diferentes ángulos  $\Psi_C$  y normalizado con la intensidad de las transiciones  $\pi^*$  para  $\Psi_C = 90^\circ$ .

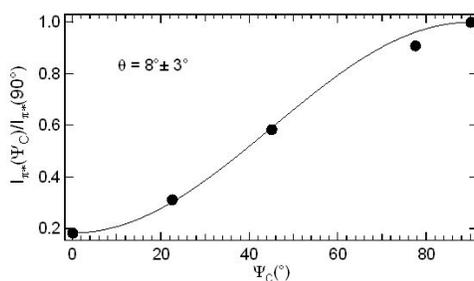


Figura 52: Intensidad de las transiciones  $\pi^*$  medidas a diferentes ángulos  $\Psi_C$  y normalizada con la intensidad de las transiciones  $\pi^*$  para  $\Psi_C = 90^\circ$ .

Para superficies con simetría ternaria (superficies 111 con tres dominios) las intensidades pueden ajustarse con la siguiente relación

$$\frac{I_{\pi^*}(\theta_{mol})}{I_{\pi^*}(90^\circ)} = \frac{A\pi(\sin^2 \theta_M \sin^2 \theta_{mol} + \cos^2 \theta_M \cos^2 \theta_{mol}) + B\pi \sin^2 \theta_{mol}}{A_{(\Psi_C=90^\circ)}\pi(\sin^2 \theta_M \sin^2 \theta_{mol} + \cos^2 \theta_M \cos^2 \theta_{mol}) + B_{(\Psi_C=90^\circ)}\pi \sin^2 \theta_{mol}}$$

donde  $\theta_M$  es el ángulo de incidencia rasante ( $10^\circ$  en nuestro caso),  $\theta_{mol}$  es el ángulo de inclinación molecular (que queremos determinar) y

$$A = \varepsilon^2 \cos^2 \Psi_C + \sin^2 \Psi_C - 2\varepsilon \cos \Psi_C \sin \Psi_C \cos \delta$$

$$B = \cos^2 \Psi_C + \varepsilon^2 \sin^2 \Psi_C + 2\varepsilon \cos \Psi_C \sin \Psi_C \cos \delta$$

con  $\delta$  como la diferencia de fase entre las componentes verticales y horizontales del vector del campo eléctrico ( $90^\circ$  en nuestro caso) y  $\varepsilon$  la elipticidad del fotón. Tanto el ángulo de inclinación como la elipticidad del fotón se ponen como parámetros libres. El mejor ajuste indica una elipticidad del fotón de 0.42, que es compatible con la polarización del haz de fotones que proviene del sincrotrón y la inclinación promedio del plano molecular resulta  $8^\circ \pm 3^\circ$  respecto a la superficie, en muy buen acuerdo con los resultados obtenidos mediante cálculos de DFT ( $6^\circ$ ). Desviaciones similares a la configuración perfectamente plana se obtuvieron para la adsorción de perileno en Cu <sup>139</sup> y para PTCDI en Ag <sup>137</sup>, y se atribuyeron a distorsiones moleculares debidas a la quimisorción, posiblemente involucrando una curvatura de los enlaces -CH fuera del plano molecular.

A medida que más capas fueron depositadas, observamos una reducción progresiva de la dependencia del dicroísmo lineal. En el espectro de NEXAFS de las multicapas, donde las contribuciones de la interfase pueden considerarse insignificantes, no se detectó variación angular considerable. Este hallazgo puede ser atribuido a (i) una película desordenada, (ii) una orientación alterna de las moléculas, pasando de una orientación paralela a una perpendicular con respecto al plano del sustrato en capas adyacentes, o (iii) a una

orientación promedio particular de la película molecular cercana al ángulo  $54.7^\circ$ , para el cual los efectos de dicroísmo no se observan<sup>50</sup>. Por ahora no somos capaces de escoger entre estas posibilidades sólo con los datos de NEXAFS. Una configuración plana se observó con el STM sólo para recubrimientos equivalentes a unas pocas capas moleculares, siendo imposible tomar imágenes para películas más gruesas. Debe notarse que un ángulo de orientación promedio de  $56^\circ$  se obtuvo previamente para una película gruesa ordenada de DM-PTCDI crecida en un sustrato de GaAs pasivado con S<sup>140, 141</sup>.

### **3.2.2. Desorción**

#### **3.2.2.1. Resultados de TOF-DRS**

Conocer la estabilidad térmica de la capa orgánica es importante para estudiar la interacción entre las capas consecutivas y entre las moléculas y el sustrato, y podría ser de interés para posibles aplicaciones electrónicas donde el rango de temperatura habitual para la fabricación de dispositivos va desde  $50$  a  $150$  °C. Los estudios de la estabilidad térmica en sistemas similares son muy escasos, generalmente a temperaturas bastante por debajo de la correspondiente a la desorción<sup>107, 111, 114, 125, 142</sup>.

En este trabajo, estudiamos la estabilidad térmica de la película orgánica por TOF-DRS en un amplio rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta  $500$  °C. Algunos espectros de TOF-DRS medidos para diferentes temperaturas se muestran en la Figura 53 donde se pueden apreciar los cambios en intensidad de los picos provenientes de los átomos de H y C, y de Ar dispersado en Ag. Este es un experimento complementario a los experimentos estándar de desorción térmica (TPD), en el sentido que aquí la información proporcionada es la composición elemental que queda en la superficie a una temperatura determinada. En nuestro caso, la velocidad de calentamiento, típicamente de  $3$  °C/min, es más lenta que en TPD.

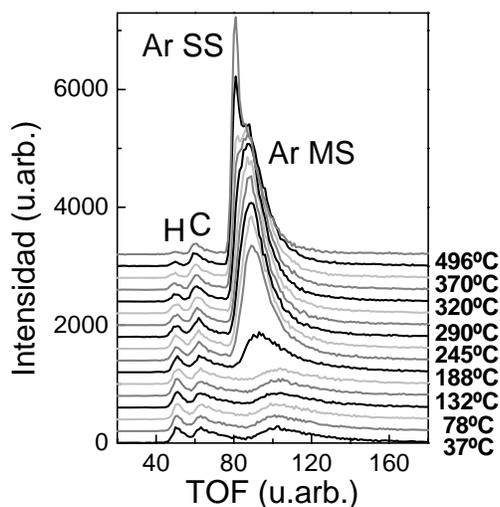


Figura 53: Espectros de TOF-DRS para diferentes temperaturas para una multicapa de EP-PTCDI en Ag (111).

La Figura 54 muestra un gráfico similar al de la Figura 53 pero se incluyen todos los espectros medidos y los datos: temperatura, tiempo de vuelo e intensidad, en un gráfico tridimensional. El rango de colores indica las diferentes intensidades: negro = intensidad cero y blanco = intensidad máxima.

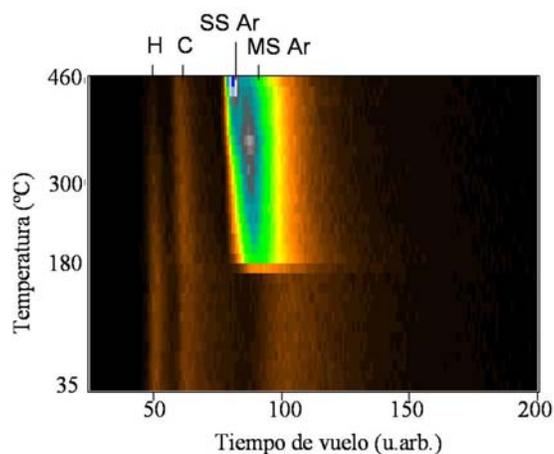


Figura 54: Gráfico tridimensional de TOF-DRS de temperatura, tiempo de vuelo e intensidad (rango de colores: negro = intensidad cero, blanco = intensidad máxima).

El primer espectro (el de abajo) corresponde a una multicapa de EP-PTCDI a 37 °C. Todos los picos identificados en la figura permanecen casi inalterados hasta 150 °C, incluyendo el pico de MS de Ar que es la huella digital de la multicapa. Encima de esta temperatura, el pico de MS de Ar aumenta y se observan corrimientos a energías más altas (TOF menor), indicando la desorción de la multicapa y la aparición de la interfase entre el sustrato y la película orgánica. Las intensidades correspondientes a la integración de las áreas de los picos de H, C y MS y SS de Ar se muestran en el panel (a) de la Figura 55. Se puede ver que más allá de 150 °C, las intensidades de los picos de DR de H y C empiezan a disminuir. El pico de DR de C disminuye hasta cerca de 60%, se vuelve más angosto y luego permanece constante, mientras que el pico de DR de H disminuye aún más, es decir que para las temperaturas más altas alcanzadas, queda señal de H y C con una relación diferente a la observada durante el proceso de adsorción. También se observa una pequeña disminución en la intensidad de los espectros en la región comprendida entre el pico de C y el SS de Ar, que es donde contribuyen el Nitrógeno y el Oxígeno. Estos cambios sugieren la disociación de las moléculas de la última capa para temperaturas cercanas los 200 °C. El pico SS de Ar se muestra más claramente a temperaturas superiores a los 350 °C indicando que parte del sustrato empieza a estar limpio sin especies adsorbidas en él.

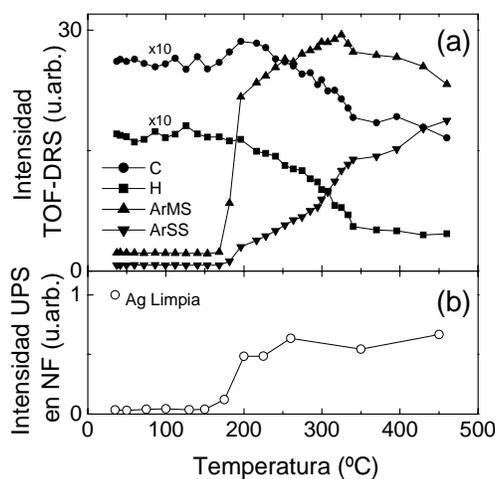


Figura 55: Evolución de las intensidades (a) de los distintos picos en el espectro de TOF-DRS con la temperatura de la muestra para una multicapa de EP-PTCDI depositada en Ag (111), y (b) de la intensidad de la fotoemisión en el nivel de Fermi.

En el panel (b) de la Figura 55 se muestra la evolución de la intensidad del espectro de UPS en el nivel de Fermi de la Plata. Se obtiene una correspondencia clara con el TOF-DRS, esto es, la intensidad de UPS en el nivel de Fermi se mantiene constante hasta 150 °C y aumenta sólo encima de esta temperatura (después de la desorción de la multicapa). El punto a temperatura ambiente nos da el valor de la intensidad en el nivel de Fermi para Ag limpia, que se usa para la normalización.

Los experimentos complementarios de AES confirman el comportamiento de la desorción obtenido de las medidas de TOF-DRS, y en particular indican la reducción del Oxígeno por encima de 170 °C.

A partir de esta información, concluimos que cerca a los 170 °C empieza el proceso de descomposición, donde las cadenas de Ethylpropyl y los átomos de Oxígeno se desorben, dejando algunas partes del sustrato limpio y otras dejando componentes de Perileno de la molécula (o al menos partes que tengan C e H del núcleo de Perileno.)

### **3.2.2.2. Resultados de UPS**

La dependencia de los espectros de UPS con la temperatura de calentamiento se muestra en la Figura 56. El primer espectro (la curva inferior) corresponde a una multicapa de EP-PTCDI crecida a 35 °C. La segunda curva fue tomada después de un calentamiento posterior de la multicapa a 175 °C por 5 minutos, ésta muestra una rápida disminución del pico centrado en -2.7 eV característico de la multicapa. Esto desaparece para temperaturas mayores a 200 °C donde la contribución de estados cercanos al nivel de Fermi empieza a ser observada. Previa mediciones de TOF-DRS muestran que la película orgánica es estable hasta 150 °C donde la desorción de la multicapa empieza, y para temperaturas más altas que 200 °C la multicapa se desorbe completamente dejando la interfase sustrato/película orgánica. Si la capa sobrante fuera una monocapa de

moléculas EP-PTCDI, uno observaría nuevamente el hombro en aproximadamente -3 eV, y los picos estarían centrados en -2.3 eV, -1.6 eV y -0.4 eV como se puede apreciar en la Figura 45 para 1.3 MC, esto indicaría que la capa sobrante no corresponde a la monocapa intacta.

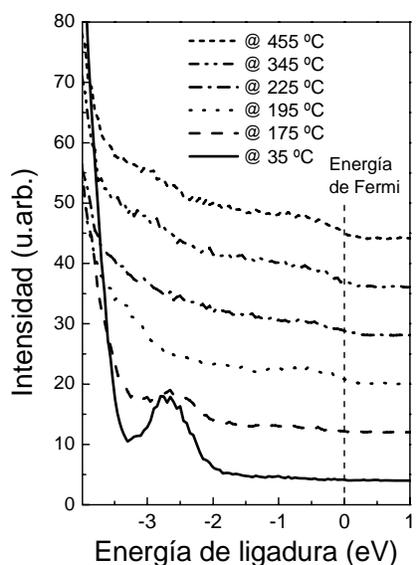


Figura 56: Espectros de UPS para una multicapa de EP-PTCDI crecida a temperatura ambiente en Ag (111) luego de ser calentada a las distintas temperaturas que se indican en la figura.

### 3.2.2.3. Resultados de AES y XPS

Los experimentos de AES <sup>124</sup> tomados a temperaturas específicas muestran esencialmente el mismo comportamiento que las mediciones de TOF-DRS, pero en particular indican una reducción del Oxígeno por encima de los 170 °C. A partir de estas mediciones, podemos decir que cerca de 170 °C empieza un segundo proceso de desorción, donde las cadenas de Ethylpropyl y los átomos de Oxígeno se desorben, dejando algunas regiones del sustrato limpias y otras con componentes de la molécula, principalmente de C y H.

También realizamos mediciones XPS para seguir explorando estas características. La Figura 57 muestra los espectros de XPS de la multicapa calentada a 270 y 450 °C. De acuerdo con estos resultados, a 270 °C la forma del espectro de C1s de XPS es muy similar al espectro medido para 1 MC (aunque la posición del pico cambia), consistente con el hecho de que a esta temperatura la multicapa ha desaparecido (un espectro correspondiente a la adsorción de 1 MC también se ha incluido en la figura). Sólo una muy pequeña cantidad de Oxígeno se detecta con XPS, mientras que no se observa rastro del pico de N 1s indicando que la molécula se disocia dejando el núcleo del perileno, o al menos parte de sus componentes en la superficie. Después de calentar la multicapa a 450 °C, el espectro de XPS muestra que no hay N ni O en la superficie y que sólo queda C (no se puede obtener información respecto al H mediante XPS).

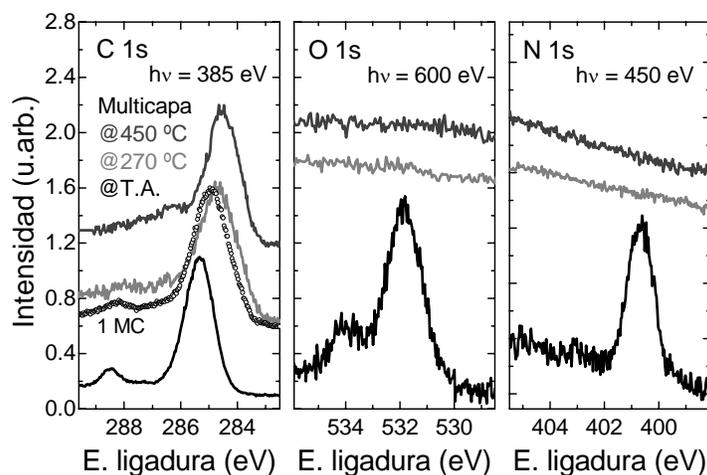


Figura 57: Espectros de XPS de C 1s, O 1s, y N 1s de una multicapa de EP-PTCDI calentada a 270 y 450 °C.

### 3.2.2.4. Resultados de STM

Para completar el estudio del proceso de desorción, adquirimos imágenes del ordenamiento molecular sobre la superficie para diferentes temperaturas de calentamiento mediante el STM. Después de la evaporación de la multicapa a temperatura ambiente, calentamos la

muestra hasta 210 °C, temperatura en la que la multicapa se desorbe de acuerdo a los experimentos de TOF-DRS <sup>124</sup>. En la Figura 58 presentamos dos imágenes de STM tomadas después de este primer calentamiento. En el panel (a) podemos observar un cierto orden molecular de corto alcance que aparentan franjas de moléculas. También podemos observar islas muy pequeñas de aproximadamente 10 nm de diámetro y de 2 a 3 MC de altura. Una imagen más detallada del orden observado en el panel (a) se muestra en el panel (b). Podemos observar que estas franjas están formadas por secciones pequeñas que tienen dimensiones más pequeñas que la molécula de EP-PTCDI entera de acuerdo con la proposición de que la molécula EP-PTCDI se ha disociado, como se comentó en la sección previa, y que existen partes del sustrato libre de ellas.

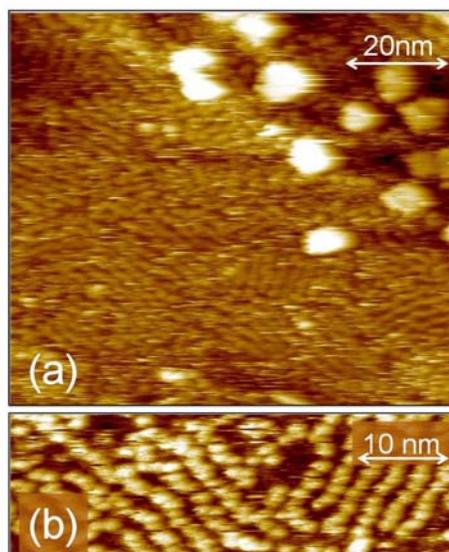


Figura 58: Imágenes de STM de una multicapa de EP-PTCDI luego de ser calentada a 210 °C (a) 2 V, 150 pA y (b) 2.5 V, 35 pA.

Luego aumentamos la temperatura de calentamiento a 400 °C que corresponde a la temperatura a la cual todas las multicapas se han desorbido dejando sólo algunas componentes de la molécula (principalmente formada por los átomos de C e H), sin trazas de O y N. En la Figura 59 presentamos dos imágenes STM de la superficie después del segundo calentamiento. El panel (a) muestra que en la superficie queda una monocapa de

moléculas más pequeñas con algunas áreas libres de ellas y sin la formación de islas 3D. Las moléculas restantes forman algunas regiones sin un orden aparente y grandes áreas con moléculas bien ordenadas formando una estructura de *zig zag*. En el panel (b) hemos barrido sobre el área ordenada de la superficie y podemos ver que el *zig zag* está formado por pequeñas partes brillantes que tienen las dimensiones del núcleo de Perileno de la molécula que se muestra en el panel (d). La orientación exacta de cada molécula con respecto a la celda unidad (ángulo  $\alpha$ ) es difícil de determinar con las presentes mediciones pero el tamaño de la celda unidad es correcto.

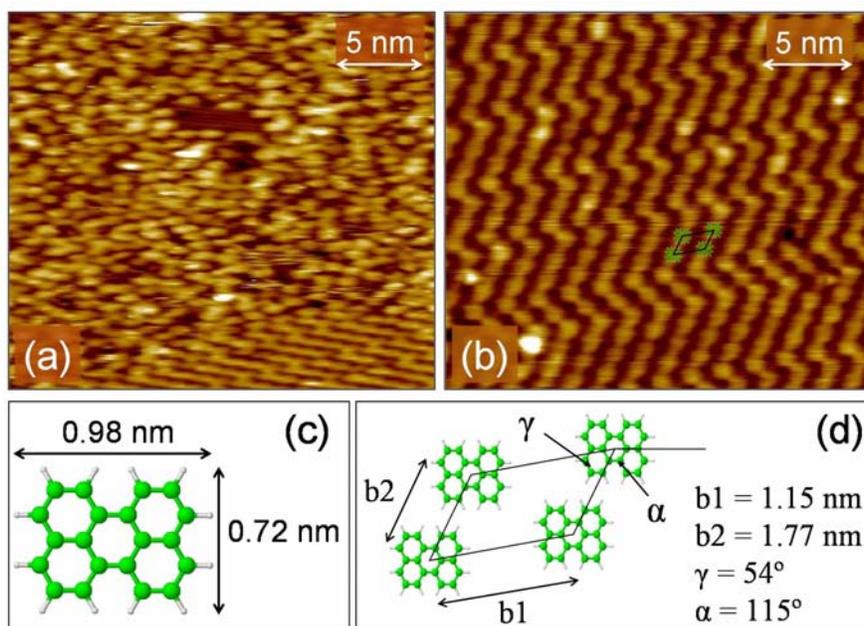


Figura 59: (a y b) Imágenes de STM de una multicapa de EP-PTCDI calentada a 400 °C (2.5 V, 25 pA y 2 V, 50 pA, respectivamente). (c) Diagrama de una molécula de perileno. (d) Celda unidad propuesta para el arreglo molecular observado en el panel (b).

Estos resultados, junto con aquellos obtenidos por las técnicas espectroscópicas, indican que después del calentamiento a 400 °C la molécula se disocia, perdiendo los grupos finales Ethylpropyl y los átomos de O y N del borde de la molécula, dejando sólo el núcleo de Perileno o partes de la molécula compuestas por C e H ordenados en la superficie de acuerdo a la celda unidad mostrada en la Figura 59 (d).

### 3.3. Conclusiones

En esta parte del trabajo, hemos estudiado la cinética de adsorción de los sistemas EP-PTCDI/Si(111)<sup>5, 7</sup> y EP-PTCDI/Ag(111)<sup>3, 4, 5, 6</sup>, como también la estructura electrónica de EP-PTCDI/Ag(111), y la estabilidad térmica de EP-PTCDI/Ag(111) mediante un conjunto importante de técnicas experimentales de superficies (AFM, AES, NEXAFS, STM, UPS y XPS) y modelos teóricos DFT. La discusión de los resultados experimentales se ha enriquecido con el aporte de resultados teóricos de los cálculos realizados por Maria Luz Martiarena usando el código VASP<sup>4</sup>.

#### *EP-PTCDI/Si(111):*

Para bajas exposiciones, se observó a partir de las imágenes de STM que las moléculas se adsorben en forma aislada, sin formar arreglos bidimensionales y sin preferencia en escalones o defectos. En este caso, pudimos relacionar la posición de la molécula con los átomos del sustrato ya que se pudieron ver ambos (molécula y átomos de Si) con una combinación de valores de potencial de *bias* y corriente del STM. Las moléculas se adsorben en sitios definidos que podemos identificar como: (i) encima de un hueco central del Silicio con el eje molecular mayor alineado con el siguiente hueco central más próximo, (ii) entre dos huecos centrales con el eje principal alineado entre ellos, y (iii) dentro del triángulo formado por los tres huecos centrales más cercanos. La posición de la molécula sugiere su enlace a través de los átomos de O. También se observaron diferencias en las densidades de estados electrónicos locales para moléculas adsorbidas en distintos sitios de adsorción.

Se observó que los estados ocupados y desocupados son diferentes ya que dependiendo de la polaridad del potencial de *bias* aplicado, algunas moléculas se veían y otras no, dependiendo del sitio de adsorción.

Para mayores exposiciones, no se pudo obtener una condición en la cual las moléculas se auto-ensamblaran, ni aumentando la dosis de adsorción, ni calentando el sustrato al momento de evaporar, ni calentando la muestra luego de haber adsorbido. Esto, y que las moléculas a bajas dosis se adsorban de forma aislada, indica una fuerte energía de interacción molécula-sustrato respecto de la interacción molécula-molécula.

Luego del recocido de la superficie de silicio con la multicapa de la molécula orgánica (EP-PTCDI) a 500 °C, se mantenía la reconstrucción  $7\times 7$  de la superficie de Si con una gran cantidad de defectos y aparecieron islas que pueden llegar a tratarse de islas de Carburo de silicio ya que en otras superficies como la Ag (111) estas moléculas se disocian dejando principalmente C e H en la superficie.

Para la evaporación de películas de hasta 20 nm de espesor promedio, se tomaron imágenes de AFM que muestran que las moléculas se apilan hasta formar grandes islas tridimensionales que no se unen completamente entre ellas.

#### *EP-PTCDI/Ag(111):*

Para bajas exposiciones, las imágenes de STM muestran que la molécula se adsorbe con el *core* de PTCDI aproximadamente paralelo a la superficie, y que las moléculas se autoorganizan formando islas a partir de los bordes de los escalones de la Plata hasta completar una monocapa ordenada. Esto indica que en esta etapa, el orden no se ve obstaculizado por la existencia de los grupos terminales adicionales a la molécula de PTCDI, que según los cálculos realizados con DFT éstos rotan y se configuran fuera del plano del *core*.

De la caracterización realizada con TOF-DRS podemos indicar además que la probabilidad de adsorción de estas moléculas se mantiene constante hasta la formación de la primer monocapa.

Una vez formada la monocapa se determinó mediante NEXAFS y DFT que las moléculas están adsorbidas con el *core* de PTCDI casi paralelo a la superficie, formando un ángulo de 6 a 8°, y con los grupos terminales -EP todavía fuera del plano principal de la molécula. Es decir, que la interacción con la superficie, si bien reconfigura los grupos terminales, no logra ponerlos en el plano principal de la molécula.

Los experimentos de UPS y XPS y los cálculos DFT realizados para la formación de la primera monocapa, muestran además que existe una importante interacción entre las moléculas y el sustrato, que da lugar a una transferencia de carga desde la Plata a la molécula llenando parcialmente el estado desocupado de menor energía (estado LUMO de la molécula).

Para coberturas equivalentes a algunas monocapas (~ 3 MC), las moléculas se siguen apilando paralelas a la superficie formando pequeñas islas 3D. En este caso se pudo medir el espaciamiento entre planos consecutivos de moléculas que resultó similar al de otras moléculas derivadas de las PTCDI, pero notoriamente mayor a la distancia aparente entre la molécula de la primera monocapa y el sustrato. Estos resultados junto con los obtenidos mediante UPS y XPS nos indican que la interacción molécula-sustrato es más importante que la interacción molécula-molécula. En particular, UPS muestra además un fuerte cambio en la estructura electrónica de la primera monocapa respecto a la películas delgadas, donde se observa claramente la apertura de un *gap* de al menos de 1.1 eV, confirmando el carácter semiconductor esperado para películas de moléculas similares.

Para mayores deposiciones (espesores promedios de 20 nm), las imágenes de AFM muestran que la película continúa creciendo hasta formar grandes islas 3D que no se unen completamente entre ellas dejando partes expuestas con muy pocas monocapas adsorbidas en el sustrato, similar a lo observado para el caso de la adsorción en Si (111). No se pudo observar en estos casos si existe orden molecular en las películas.

La desorción de la película delgada crecida en Ag (111) a temperatura ambiente se estudió hasta temperaturas de 455 °C.

La técnica TOF-DRS nos muestra que el proceso de desorción presenta varias etapas. Hasta aproximadamente 150 °C la multicapa es estable, entre 150 y 180 °C ocurre la desorción de la misma, y a partir de esta temperatura la composición de la monocapa cambia observándose una disminución de las cantidades relativas de H, O y N. Esta evolución es seguida por los cambios observados en la estructura electrónica mediante UPS donde se observa que la estructura electrónica característica de la multicapa desaparece para 200 °C, a la par que los estados electrónicos cercanos al nivel de Fermi se vuelven a poblar, resultando una estructura de banda diferente a la correspondiente a la monocapa de EP-PTCDI.

Mediciones de STM, XPS y AES realizadas a temperaturas cercanas a los 200 y 400 °C muestran que casi toda la multicapa se ha desorbido, que la molécula se ha dissociado, y que prácticamente no queda ni O ni N. Teniendo en cuenta los cambios en las cantidades relativas de los componentes que forman la molécula, y el tamaño de las moléculas que conforman la nueva monocapa auto-organizada, podemos sugerir que la molécula de EP-PTCDI pierde los grupos terminales -EP junto con los átomos de O y N del núcleo de PTCDI, dejando sólo lo que parece ser el núcleo de Perileno de la molécula ordenadas en una nueva estructura tipo *zig zag*.

## Capítulo 4: Poder de frenado de fluoruros y películas orgánicas

El poder de frenado de iones en la materia ha sido un tema de investigación desde hace varios años y es la base de diversas aplicaciones en la ciencia de materiales, física médica y otras áreas. Más recientemente, con el desarrollo de dispositivos electrónicos más rápidos, que requieren dispositivos semiconductores producidos por implantación iónica, en general más reducidos en tamaño, el conocimiento de los procesos de implantación y transferencia de energía a bajas velocidades se ha vuelto crítico.

En metales, es bien conocido, desde los puntos de vista teórico y experimental, que para velocidades bajas del proyectil ( $< 1$  u.a.), el mecanismo principal de frenado se debe a la excitación de los electrones de valencia. Modelando estos electrones como un gas de electrones libres, el poder de frenado calculado muestra una dependencia proporcional con la velocidad del ión<sup>143, 144</sup>, estos resultados también se observan experimentalmente. En el caso de metales nobles como Cu, Ag y Au<sup>59, 145, 146</sup>, donde la densidad de estados está formada por una banda de electrones d muy intensa y angosta localizada por debajo de la energía de Fermi y una banda de electrones s y p de menor intensidad y más ancha que llega hasta la energía de Fermi, el poder de frenado puede separarse en dos contribuciones: una correspondiente a los electrones libres s y p cuya dependencia con la velocidad del proyectil es similar a los metales de tipo *jellium* y la otra correspondiente a los electrones d poco ligados que aumenta linealmente pero empezaría a partir de un umbral en la velocidad<sup>145, 146</sup>.

El caso de materiales aislantes es interesante porque se espera que la gran energía de ligadura de los electrones activos produzca un comportamiento similar al medido en gases nobles como He y Ne<sup>147, 148</sup>. Sorprendentemente, los valores del poder de frenado medidos para LiF muestran un efecto umbral más parecido al observado en Au que en los gases

nobles. Una interpretación de este efecto fue dada en términos de una reducción del *gap* resultante de los efectos de promoción electrónica <sup>149</sup>.

Este comportamiento umbral se observa mejor en el caso de aislantes con un *gap* grande, ya que en este caso, para velocidades menores que un cierto valor umbral, el poder de frenado electrónico desaparece <sup>150</sup>. El comportamiento umbral en aislantes se observó experimentalmente en dispersión rasante de protones desde una superficie de LiF <sup>151</sup>, y en retrodispersión de protones desde películas de LiF evaporadas en sustratos de Au <sup>152</sup>.

Desde el punto de vista teórico, existen pocos modelos que proponen describir este comportamiento umbral. Boudjema et al. <sup>153</sup> presentaron un modelo DFT siguiendo la aproximación de colisión binaria para la pérdida de energía de partículas livianas dispersadas desde superficies sólidas para bajas energías, que incluye la presencia de un *gap* en energía. Este modelo muestra una desviación de la proporcionalidad con la velocidad del poder de frenado de iones de Helio en Si y Ge, para velocidades menores que 0.3 u.a.. Pruneda et al. <sup>154</sup> presentaron otro modelo que describe un umbral en velocidad de 0.2 u.a. para LiF, que sigue siendo mayor al observado experimentalmente ( $\sim 0.1$  u.a.), y con valores para el poder de frenado que son la mitad de los valores experimentales. Este modelo sigue la evolución dinámica de los estados electrónicos del cristal a medida que una partícula externa se propaga a través del sistema, mediante la teoría de funcional densidad dependiente del tiempo (TD-DFT).

En este capítulo, presentaremos datos experimentales del poder de frenado de protones al atravesar películas delgadas de LiF; AlF<sub>3</sub> y EP-PTCDI evaporadas en láminas auto-soportadas de C y Ag, junto con los resultados obtenidos para los sustratos de C y Ag. El comportamiento de la pérdida de energía en función de la velocidad del protón se discute y se compara con predicciones de un modelo basado en cálculos de la sección eficaz de transporte para colisiones electrón-ión usando métodos de dispersión cuántica, que incorpora al *gap* de energía de los aislantes y del semiconductor, y la distribución de velocidades de sus electrones activos correspondientes. También mostraremos

comparaciones de nuestros resultados experimentales del poder de frenado con un modelo para compuestos que incluye la regla de suma de Bragg<sup>155</sup> y la aproximación de núcleos y enlaces<sup>156</sup>.

#### **4.1. Poder de frenado electrónico**

El poder de frenado electrónico se define como la pérdida de energía de un proyectil con los electrones del material que atraviesa por unidad de espesor. El primero en estudiar teóricamente la pérdida de energía de un ión que interactúa con los electrones de un medio fue Bohr<sup>157, 158</sup> que propone un modelo clásico donde los electrones del medio son definidos como osciladores con una frecuencia característica. Luego Bethe<sup>159</sup> introduce una teoría cuántica para iones rápidos que usa la aproximación de Born<sup>160</sup> donde introduce la sección eficaz diferencial. Más tarde Bloch<sup>161, 162</sup> propone una teoría del poder de frenado que une las anteriores: usa el modelo clásico de Bohr para iones lentos ( $v \ll Z_1$ ) y el modelo cuántico de Bethe para iones rápidos ( $v \gg Z_1$ ). En 1947 Fermi y Teller<sup>163</sup> proponen un modelo clásico del poder de frenado electrónico de iones en un gas de electrones (medio denso) con el que estudiaron si la vida media de un muón con velocidad  $v \ll v_F$  era comparable al tiempo en que este se detuviese por completo dentro del medio. Siguiendo el principio de exclusión, sólo los electrones con energías cercanas y menores a la energía de Fermi participaban en el proceso de frenado. Este es el primer modelo que presenta una proporcionalidad de la velocidad del ión con el poder de frenado e introduce el radio de un electrón  $r_s$ .

Finalmente en 1977 Ferrell y Ritchie<sup>164</sup> proponen un modelo para iones de baja velocidad donde se tiene en cuenta que la interacción entre el proyectil iónico y el gas de electrones del medio, ocurre mediante la dispersión en la superficie de Fermi y puede calcularse con los corrimientos de fase asociados a estos procesos de dispersión. Basándose en el modelo del gas de electrones libres, el poder de frenado para un ión con  $v \ll v_F$  está dado por

$$-\frac{dE}{dx} = nvv_F \sigma_{tr}(v_F)$$

donde  $\sigma_{tr}(v_F)$  es la sección eficaz de transporte descrita en el capítulo 2.3.

## **4.2. Resultados y discusión**

Siguiendo la metodología descrita en el capítulo 1.2.2 se midieron los espectros de TOF para el haz directo, el haz transmitido a través de la lámina de auto-soportada, y a través de la lámina con la nueva película evaporada. Los espectros de TOF se convirtieron en distribuciones de energía para permitir la determinación directa de la posición en energía mediante el ajuste de las distribuciones con Gaussianas, y el poder de frenado se determinó midiendo los espesores de cada lámina según se detalla en el capítulo 1.6.1.

A continuación presentamos los resultados obtenidos para cada sistema estudiado.

### **4.2.1. Materiales conductores**

Primero se midió la pérdida de energía de las láminas que servirán luego como sustratos para las evaporaciones de los fluoruros y la molécula orgánica. Se trabajó con cuatro láminas de Carbono y dos láminas de Plata. Para estas láminas medimos el poder de frenado y lo comparamos con otros resultados experimentales de la literatura.

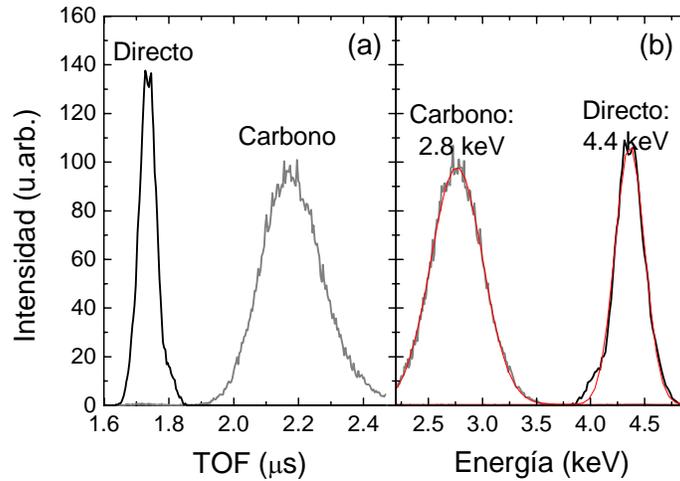


Figura 60: Espectros de (a) TOF y (b) distribuciones de energías del haz directo y atravesando la lámina de Carbono.

La Figura 61 muestra los resultados del poder de frenado de protones en Carbono graficados versus la velocidad media de los protones incidentes. Se observa un buen acuerdo entre los resultados medidos en diferentes momentos del año y con resultados obtenidos anteriormente por otros autores <sup>56, 57, 165</sup>, es decir, que los resultados son reproducibles. Estos resultados muestran la conocida proporcionalidad del poder de frenado con la velocidad media del ión para materiales conductores, sin ningún umbral aparente.

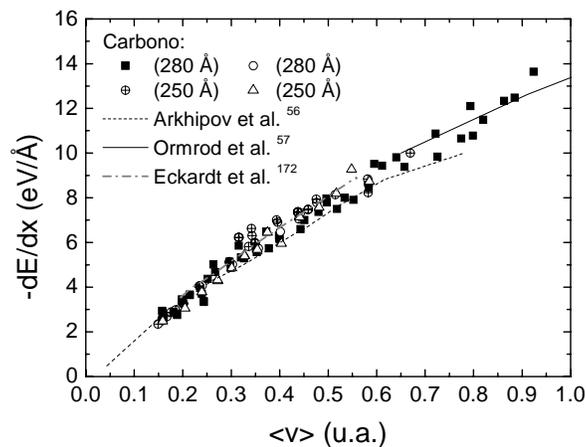


Figura 61: Dependencia del poder de frenado de Carbono versus la velocidad media de los protones incidentes. También se muestran resultados de otros autores <sup>56, 57, 165</sup>.

La Figura 62 muestra los resultados para la Plata de la misma forma que la figura anterior. También se observa un buen acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por Valdés et al.<sup>59</sup> y entre ambas láminas de distinto espesor. En este caso no podemos trazar una curva que una los puntos experimentales con el origen del gráfico, es decir no se observa una proporcionalidad con la velocidad media del protón. Esto se debe a que los electrones s y p contribuyen de forma proporcional a la velocidad media del ión pero los electrones de la banda d localizada empiezan a contribuir recién a partir de un cierto umbral de velocidad<sup>146</sup>.

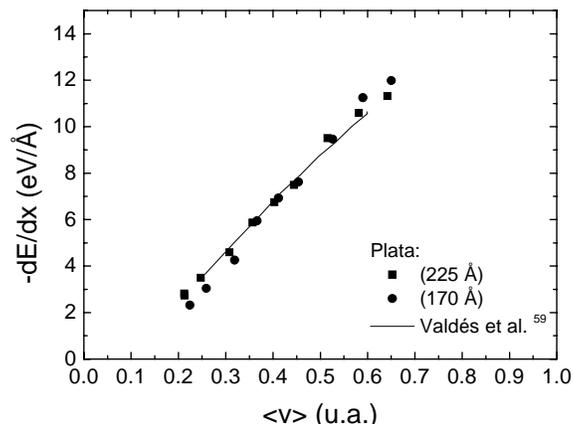


Figura 62: Dependencia del poder de frenado de Plata versus la velocidad media de los protones.

#### 4.2.2. Fluoruros

*AlF<sub>3</sub>/C*

Los espectros de TOF y sus correspondientes distribuciones de energías medidos para el haz directo, el haz transmitido a través de la lámina de Carbono auto-soportado de 280 Å, y a través de la lámina de Carbono con 230 Å de AlF<sub>3</sub> evaporado, se muestran en la Figura 63. La energía incidente de los protones es de 4.4 keV, y las pérdidas de energía para este

caso resultan en 1.6 keV para la lámina de Carbono y 0.6 keV para la película de  $\text{AlF}_3$ . Como puede verse del perfil del haz, también incluido en la figura, la resolución experimental no introduce incertidumbres significativas en la determinación de la pérdida de energía. Cada espectro presenta un sólo pico con un *straggling* (fluctuaciones) en energía pequeño que puede ser ajustado con una curva Gaussiana simple proveyendo una determinación precisa de los valores de pérdida de energía.

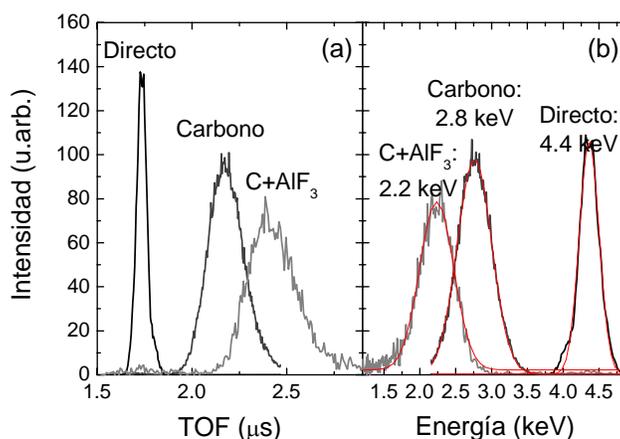


Figura 63: Espectros de (a) TOF y (b) distribuciones de energías del haz directo, atravesando la lámina de Carbono y atravesando por la lámina de Carbono con  $\text{AlF}_3$ .

Los valores de la pérdida de energía de C y C +  $\text{AlF}_3$  en función de la energía incidente se muestran en la Figura 64 junto con los resultados obtenidos para la película delgada de  $\text{AlF}_3$ . Los datos se obtuvieron de la forma que se explica en el capítulo 1.2.2. Cada conjunto de datos se graficó respecto a la energía del protón incidente sobre cada lámina, es decir,  $E_0$  para la lámina de C y para la lámina de C +  $\text{AlF}_3$  y  $E_1$  para el  $\text{AlF}_3$ .

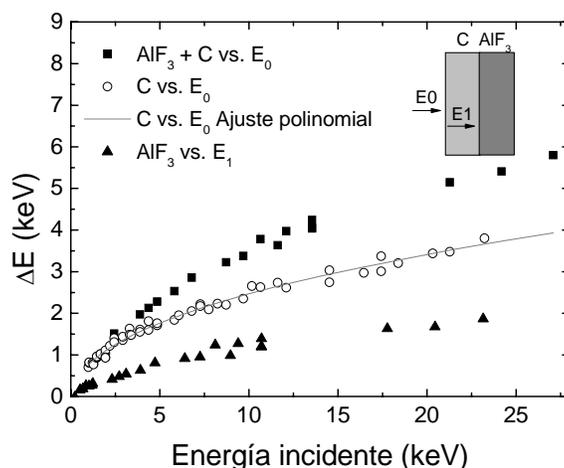


Figura 64: Pérdida de energía de la lámina de Carbono, la lámina de Carbono +  $\text{AlF}_3$  y para la película evaporada de  $\text{AlF}_3$ .

La Figura 65 muestra una imagen de AFM de una película de 230 Å de  $\text{AlF}_3$  evaporada sobre un monocristal de Silicio. Esta imagen se realizó para obtener la altura de la película y corroborar los valores de espesores que medíamos con la balanza de cuarzo (tal como se describe en el capítulo 1.6.1). A partir de esta imagen podemos ver además que la película (región gris clara de la derecha de la imagen) crece en forma homogénea con una rugosidad menor a los 50 Å sin la formación de islas 3D.

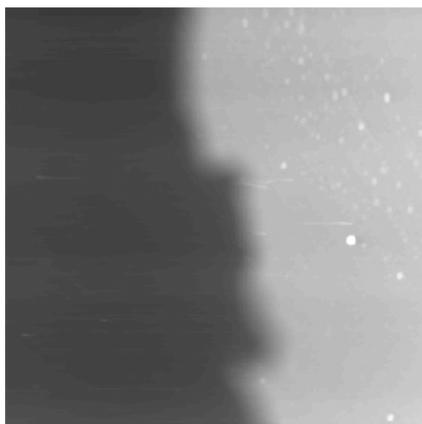


Figura 65: Imagen de AFM que muestra la lámina de 230 Å de  $\text{AlF}_3$  evaporada sobre un monocristal de Silicio ( $4.8 \times 4.8 \mu\text{m}^2$ ).

Combinando los resultados presentados anteriormente podemos calcular el poder de frenado de la lámina de 230 Å de  $\text{AlF}_3$  en función de la velocidad media del proyectil. Esto se muestra en la Figura 66. El método experimental usado nos permitió extender las mediciones del poder de frenado hasta  $\sim 0.1$  u.a., mostrando un claro umbral alrededor de esta velocidad, seguido de una dependencia lineal.

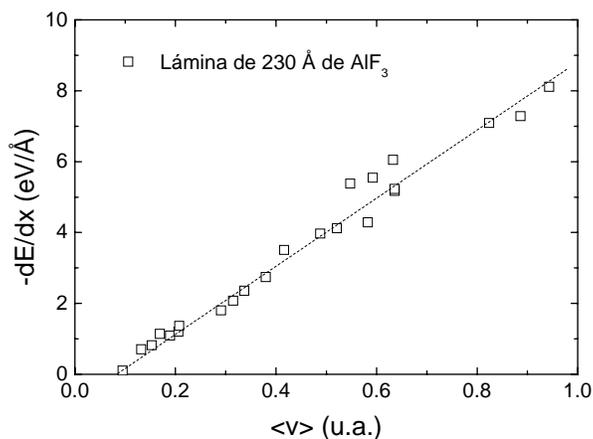


Figura 66: Poder de frenado de la lámina de 230 Å de  $\text{AlF}_3$  en función de la velocidad media del proyectil. La línea punteada se dibujó para guiar al ojo.

En la Figura 67 se muestra una comparación entre los resultados experimentales del poder de frenado de  $\text{AlF}_3$  con los valores calculados con nuestro modelo usando ambos métodos para calcular el corrimiento de fase, y los valores calculados mediante la regla de suma de Bragg. Las velocidades electrónicas usadas para el cálculo de los corrimientos de fase mostradas en la Figura 67 son 1.1 y 1.9 u.a. que corresponden al máximo en la distribución de velocidades  $F(v_e)$  de los electrones de los orbitales 2s y 2p de  $\text{F}^-$  y la velocidad media de  $F(v_e)$ , respectivamente. La mejor concordancia entre este modelo y los valores experimentales se obtiene cuando se usa 1.9 u.a. para medir el corrimiento de fase (NLA).

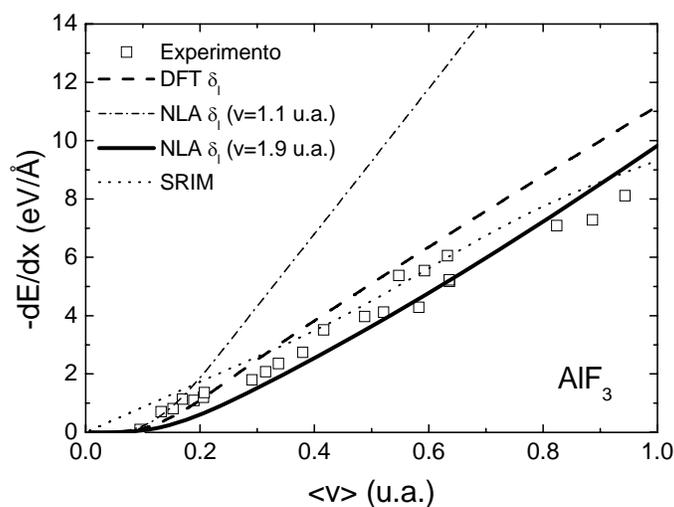


Figura 67: Poder de frenado de  $\text{AlF}_3$  medido en función de la velocidad media del proyectil.

Las líneas muestran los cálculos del poder de frenado según nuestro modelo para bajas velocidades usando los corrimientos de fase tomados del modelo DFT y los calculados desde la aproximación no lineal con diferentes velocidades (NLA). También se muestra el poder de frenado obtenido por el código SRIM para compuestos.

La comparación entre los resultados experimentales del poder de frenado y los valores obtenidos mediante el modelo presentado en este trabajo, con ambas aproximaciones para calcular el corrimiento de fase, muestra que no solo describe bien el umbral de velocidad, sino que también reproduce los valores absolutos y el comportamiento general del poder de frenado versus la velocidad media del proyectil. Esto es compatible con la imagen simple donde los electrones de valencia, en aislantes con un *gap* de energía grande, se comportan como electrones libres una vez que la energía de excitación mínima transferida por el proyectil incidente sea mayor que la energía del *gap*.

Como era de esperarse, los resultados del SRIM para compuestos de fluoruros con energías de *gap* grandes no dan cuenta del umbral de velocidad, pero para velocidades mayores que 0.3 u.a. reproducen bien los valores del poder de frenado.

*LiF/C*

Al igual que para el caso de  $\text{AlF}_3$ , los espectros de TOF se midieron para el haz directo, el haz transmitido a través de la lámina de Carbono auto-soportado, y a través de de la lámina de Carbono con el LiF evaporado. Las energías del proyectil varían entre 0.9 y 10 keV. La Figura 68 muestra los espectros de energía para protones de 2.9 keV transmitidos a través de una lámina de Carbono de 280 Å, y luego de evaporar 275 Å de LiF en la parte posterior de la lámina de C. Para este caso, las pérdidas de energía son de 1.4 keV para la lámina de Carbono y 0.5 keV en la película de LiF. Como puede verse del perfil del haz, también incluido en la figura, la resolución experimental tampoco introduce incertidumbres significativas en la determinación de la pérdida de energía al igual que en el caso del  $\text{AlF}_3$ . Cada espectro presenta un sólo pico con un *stragglings* en energía pequeño que puede ser ajustado con una curva Gaussiana simple proveyendo una determinación precisa de los valores de pérdida de energía.

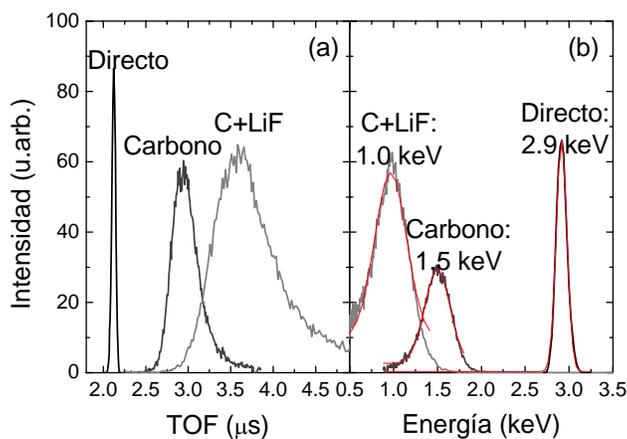


Figura 68: Espectros de (a) TOF y (b) distribuciones de energías del haz directo, atravesando la lámina de Carbono y atravesando por la lámina de Carbono con LiF.

La Figura 69 muestra una imagen de AFM de una película de 275 Å de LiF evaporada sobre un monocristal de Silicio. A partir de esta imagen podemos ver que la película (región gris clara de la izquierda de la imagen) crece uniformemente sin formación de islas 3D tal y como se vio en el caso de  $\text{AlF}_3$ .

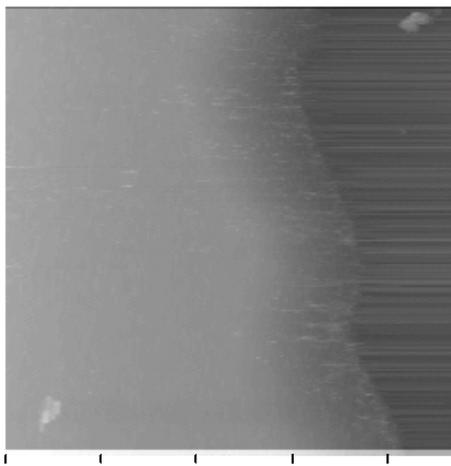


Figura 69: Imagen de AFM que muestra la lámina de 275 Å de LiF evaporada sobre un monocristal de Silicio ( $4.8 \times 4.8 \mu\text{m}^2$ ).

El resumen de la pérdida de energía como función de la energía incidente,  $E_0$ , de C y C + LiF se muestra en la Figura 70, junto con los resultados obtenidos para la película delgada de LiF en función de la energía incidente sobre la película,  $E_1$ . Los datos se obtuvieron de la misma forma que para el caso del  $\text{AlF}_3$ .

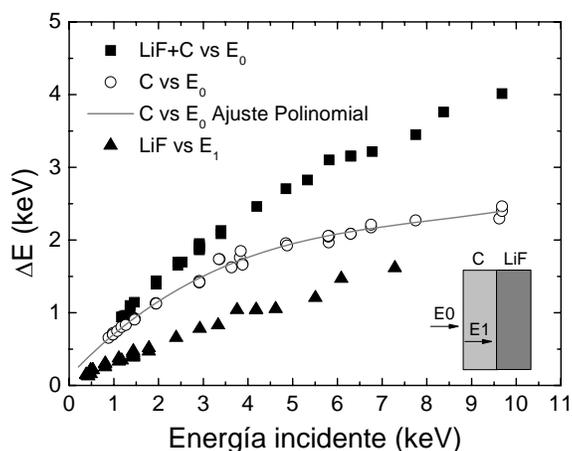


Figura 70: Pérdida de energía de la lámina de Carbono, la lámina de Carbono + LiF y para la película evaporada de LiF, en función de la energía incidente en cada lámina.

La Figura 71 muestra el poder de frenado de la lámina de 275 Å de LiF en función de la velocidad media del proyectil. Se observa que el poder de frenado presenta un umbral alrededor de 0.1 u.a., seguido de una dependencia lineal con la velocidad media del proyectil. Los valores medidos dan un muy buen acuerdo con los publicados recientemente por Draxler et al.<sup>18</sup>.

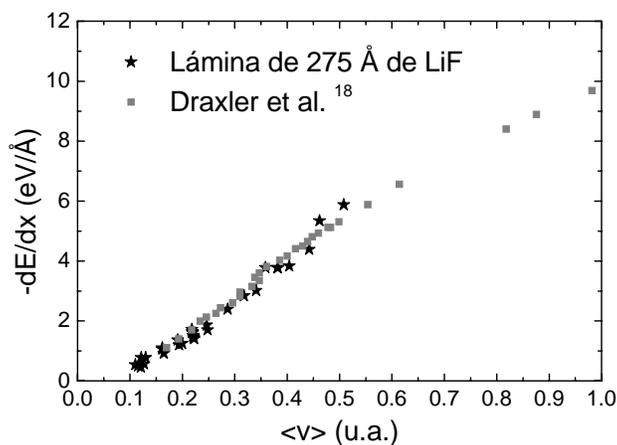


Figura 71: Poder de frenado de la lámina de 275 Å de LiF en función de la velocidad media del proyectil. También se muestran los resultados obtenidos recientemente por Draxler et al.<sup>18</sup>.

En la Figura 72 se muestra una comparación entre los resultados experimentales del poder de frenado de LiF con los valores calculados con nuestro modelo usando ambos métodos para calcular el corrimiento de fase y los valores obtenidos mediante la regla de suma de Bragg. Las velocidades electrónicas usadas para el cálculo de los corrimientos de fase mostradas en la figura son 1.1, 1.4 y 1.9 u.a. que corresponden al máximo en la distribución de velocidades  $F(v_e)$  de los electrones de los orbitales 2s y 2p de  $F^-$ , al valor que da la mejor concordancia entre este modelo y los valores experimentales, y a la velocidad media de  $F(v_e)$ , respectivamente. El mejor acuerdo obtiene cuando se usa 1.4 u.a., esta velocidad está dentro del rango razonable de velocidades posibles.

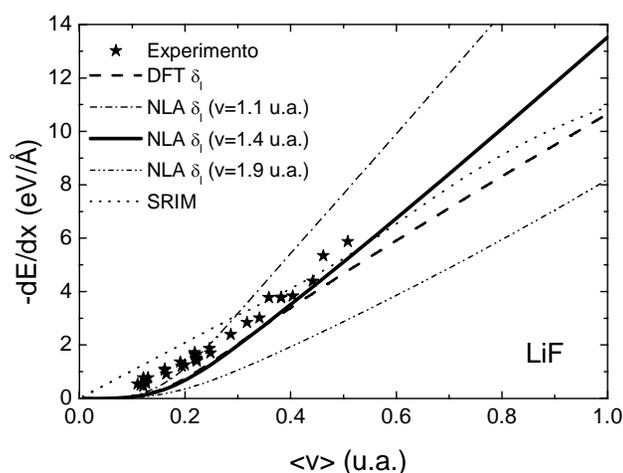


Figura 72: Poder de frenado de LiF medido en función de la velocidad media del proyectil. Las líneas muestran los cálculos del poder de frenado usando nuestro modelo para bajas velocidades usando los corrimientos de fase tomados del modelo DFT y los calculados desde la aproximación no lineal con diferentes velocidades (NLA). También se muestra el poder de frenado obtenido por el código SRIM para compuestos.

La comparación entre los resultados experimentales del poder de frenado del LiF y los valores obtenidos mediante el modelo presentado en este trabajo muestra que no solo describe bien el umbral de velocidad, sino que también reproduce los valores absolutos y el comportamiento general del poder de frenado versus la velocidad media del proyectil.

Al igual que para el caso del  $\text{AlF}_3$ , los resultados del SRIM para este compuestos con una energía de *gap* grande no dan cuenta del umbral de velocidad, pero para velocidades mayores que 0.3 u.a. reproducen bien los valores del poder de frenado.

#### *AlF<sub>3</sub> y LiF: Comparación entre ambos fluoruros*

Con el propósito de comparar los valores de frenado para diferentes materiales, evaluamos la sección eficaz de frenado por átomo (SCS) obtenida para  $\text{AlF}_3$  y LiF usando densidades atómicas iguales a  $0.89$  y  $1.22 \times 10^{23}$  átomos/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Los valores de la sección eficaz de frenado para ambos fluoruros son muy similares, como uno esperaría

esperar para aislantes iónicos donde el comportamiento del frenado para bajas energías está dominado por los electrones 2s y 2p de los aniones del  $F^{-166}$ .

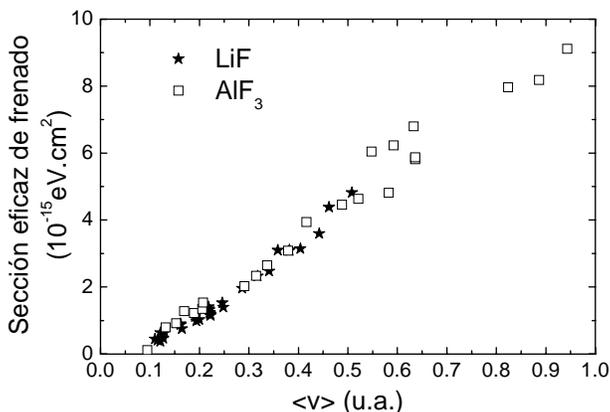


Figura 73: Sección eficaz de frenado en función de la velocidad media del proyectil para LiF y AlF<sub>3</sub>.

Resumiendo, las mediciones de la pérdida de energía de protones de baja velocidad en ambos fluoruros LiF y AlF<sub>3</sub> muestran un umbral bien definido en  $v \approx 0.1$  u.a., y partiendo de ahí, un aumento casi lineal con la velocidad media del proyectil  $\langle v \rangle$ . Se presenta un modelo que explica el comportamiento del poder de frenado que incluye al umbral y las características principales de la curva para aislantes con un *gap* grande. Este modelo considera a los electrones 2s y 2p del  $F^{-}$  presentes en ambos fluoruros, a la magnitud de la energía del *gap* de cada compuesto y la densidad electrónica, como las cantidades determinantes del comportamiento a bajas energías. El modelo, que no contiene parámetros libres, nos proporciona una buena descripción de los resultados experimentales de ambos AlF<sub>3</sub> y LiF.

#### 4.2.3. Molécula orgánica EP-PTCDI

En el caso de la molécula orgánica, los espectros de TOF se midieron también para el haz directo, el haz transmitido a través de la lámina auto-soportada del sustrato, sea C o Ag, y a

través de la lámina del sustrato evaporada con una película delgada de EP-PTCDI. Las energías del proyectil varían entre 1 y 13 keV. Los espectros de energía correspondientes para protones incidentes de 5.8 keV en el sistema EP-PTCDI/C se muestran en la Figura 74. Los espectros de energía para protones incidentes en el sistema EP-PTCDI/Ag muestran el mismo comportamiento a los del sistema anterior. Los espectros para el haz directo y para el haz que atraviesa la lámina de Carbono o Plata son similares a los espectros previos mostrados para el caso de los fluoruros, pero el espectro de energía obtenido para la lámina de EP-PTCDI evaporada sobre el sustrato presenta dos picos: uno centrado en la energía correspondiente a la lámina de C o Ag previo a la deposición de la molécula, y el segundo, mucho más ancho y centrado a energías más bajas. El primero corresponde a protones transmitidos a través de partes de la muestra donde las moléculas no llegaron a cubrir el sustrato, y el segundo a la película rugosa de EP-PTCDI, en buen acuerdo con las mediciones topográficas realizadas con el AFM en el segundo capítulo de este trabajo (Figura 37 y Figura 43). La superposición de los picos para menores energías incidentes del protón no nos permitió la determinación de la pérdida de energía para protones con energías incidentes  $E_0$  menores que 1 keV, evitando poder observar, si hubiese, algún efecto umbral. Estos resultados se observaron tanto en el sustrato de Carbono como en el de Plata.

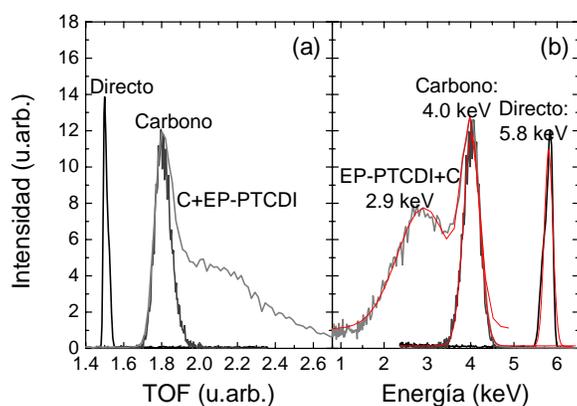


Figura 74: Espectros de (a) TOF y (b) distribuciones de energías del haz directo, atravesando por la lámina de Carbono y atravesando por la lámina de Carbono con EP-PTCDI.

El resumen de la pérdida de energía medida en función de la energía incidente para las láminas de EP-PTCDI sobre Carbono y Plata se muestran en la Figura 75 y la Figura 76, respectivamente. Estos valores se obtuvieron de la misma forma que para el caso de los fluoruros.

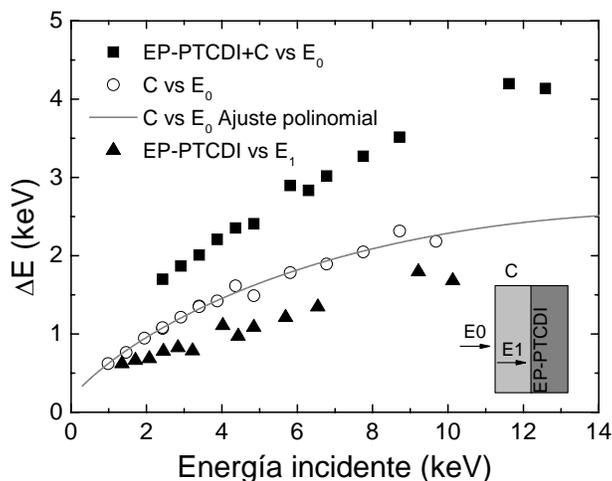


Figura 75: Pérdida de energía de la lámina de 250 Å de Carbono, la lámina de Carbono + EP-PTCDI y para la película de 210 Å evaporada de EP-PTCDI.

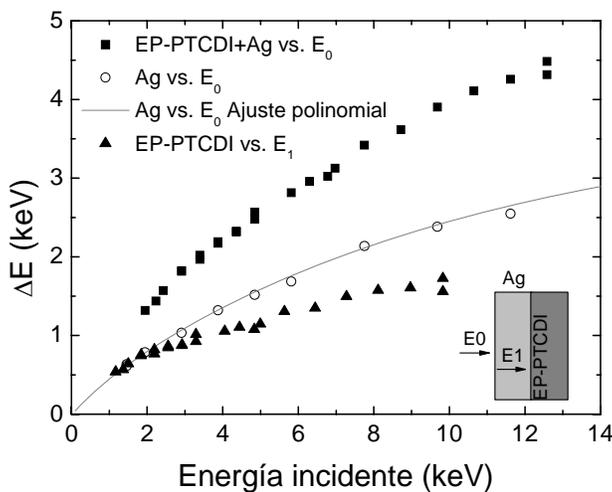


Figura 76: Pérdida de energía de la lámina de 225 Å de Plata, la lámina de Plata + EP-PTCDI y para la película de 210 Å evaporada de EP-PTCDI.

La Figura 77 muestra el poder de frenado de ambas películas de 210 Å de EP-PTCDI sobre C y Ag en función de la velocidad media del proyectil. Se observa que ambos resultados dan lo mismo ya que el poder de frenado de la molécula orgánica no depende del sustrato sobre el cual está evaporado. El poder de frenado muestra una dependencia lineal con la velocidad media del proyectil y no se observa ninguna evidencia experimental de la existencia de un umbral debida al pequeño *gap* de energía del semiconductor de  $\sim 2$  eV. El umbral correspondería a  $\sim 0.02$  u.a. según los cálculos realizados pero nosotros no pudimos llegar a tan bajas velocidades debido a la morfología de la película.

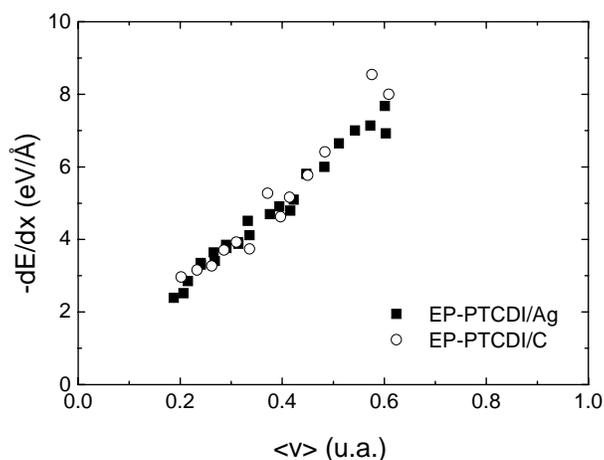


Figura 77: Poder de frenado de la lámina de 210 Å de EP-PTCDI en función de la velocidad media del proyectil.

Para una de las láminas de Ag, se midió la pérdida de energía en función del espesor evaporado de EP-PTCDI hasta obtener una película de 250 Å de espesor. En la Figura 78 se muestra la pérdida de energía y el poder de frenado para este sistema en función del espesor de la película evaporada para protones incidiendo a 5 keV. En el panel superior, se muestra la pérdida de energía para la lámina de 170 Å de Plata limpia y para esta lámina luego de sucesivas evaporaciones de EP-PTCDI (triángulos llenos). También se muestra la pérdida de energía de la película de EP-PTCDI sola (triángulos vacíos). En el panel inferior, se

muestra el poder de frenado de la lámina de Ag y de la lámina de Ag + EP-PTCDI. Para la película de EP-PTCDI de 250 Å se muestra el poder de frenado de la molécula sola. Estos valores están de acuerdo con las otras mediciones que se hicieron de pérdida de energía y poder de frenado para la Plata y para la molécula orgánica.

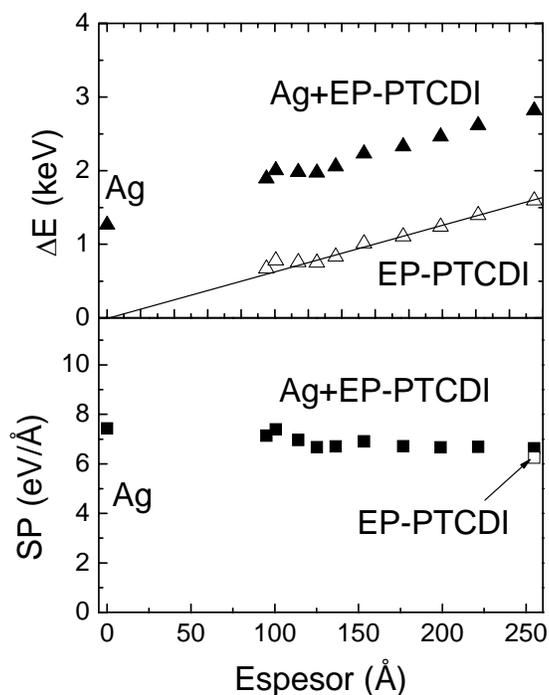


Figura 78: Pérdida de energía y poder de frenado para la lámina de Plata en función de la cantidad de EP-PTCDI evaporado sobre la lámina para protones de 5 keV.

La Figura 79 muestra los resultados experimentales del poder de frenado de las EP-PTCDI y del Carbono en función de la velocidad media del proyectil, también se muestran los resultados modelados por el código SRIM siguiendo la regla de suma de Bragg y la aproximación CAB. Ambos cálculos describen muy bien los resultados del poder de frenado para protones en la región de bajas velocidades para esta molécula orgánica. La diferencia entre el modelo de Bragg y la aproximación CAB en  $\langle v \rangle = 0.6$  u.a. es de sólo 1.5% y ambas subestiman los valores del poder de frenado en un  $\sim 10\%$ . Para el caso de

Carbono, el código SRIM también reproduce suficientemente bien los resultados experimentales del poder de frenado sobreestimando los valores en un  $\sim 7\%$ .

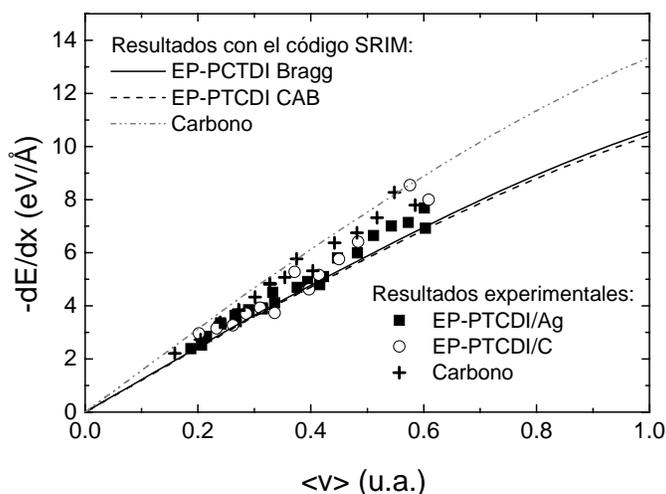


Figura 79: Poder de frenado de EP-PTCDI medido en función de la velocidad media del proyectil. Las líneas muestran los resultados del código SRIM, siguiendo la suma de Bragg y la aproximación CAB. También se muestran resultados del Carbono.

También hemos aplicado nuestro modelo de poder de frenado para bajas velocidades a este sistema orgánico porque modela el poder de frenado de materiales para proyectiles de muy bajas energías y toma en cuenta el *gap* de energía de estas moléculas ( $\sim 2$  eV). En la Figura 80 se muestran los resultados teóricos del poder de frenado para la molécula EP-PTCDI calculados usando las dos aproximaciones para los corrimientos de fase. Los corrimientos de fase más atomísticos (descritos en el subcapítulo anterior) se calcularon para diferentes velocidades que corresponden a la velocidad media de la función distribución de velocidades de los electrones de valencia de la molécula  $F(v_e)$  (1.2 u.a.) y a la velocidad cuadrática media de  $F(v_e)$  (1.6 u.a.). Si usamos la última velocidad obtenemos una mejor concordancia del poder de frenado para esta región de bajas velocidades. En este experimento, no pudimos bajar a energías menores que 1 keV debido a la forma de los espectros para energías menores. Si este material semiconductor exhibiese un umbral en

velocidades debido a su *gap* de energía, éste se encontraría en una velocidad muy pequeña de  $\sim 0.02$  u.a. que es muy difícil llegar experimentalmente.

En la Figura 80 también incluimos los resultados de Carbono para compararlos con los de la molécula, usamos un  $r_s$  de 1.66 u.a. (correspondiente al Carbono amorfo) y una velocidad de 1.7 u.a., que corresponde a los orbitales 2s y 2p del Carbono, para calcular los corrimientos de fase en la aproximación NLA. Los resultados para Carbono confirman que nuestro modelo también sirve para materiales sin un *gap* de energía (materiales conductores) y que da mejores resultados que el código SRIM.

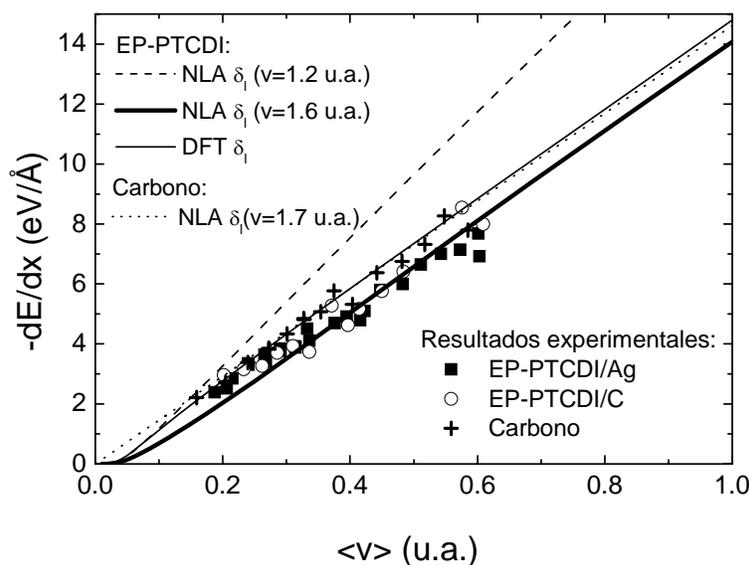


Figura 80: Poder de frenado de EP-PTCDI medido en función de la velocidad media del proyectil. Las líneas muestran los cálculos del poder de frenado usando nuestro modelo para bajas velocidades usando los corrimientos de fase tomados del modelo DFT y los calculados desde la aproximación no lineal con diferentes velocidades (NLA). También se muestran resultados del Carbono.

En la Figura 81 se muestra la sección eficaz de frenado para EP-PTCDI y Carbono. Las secciones eficaces se calcularon usando densidades atómicas de 1.18 (EP-PTCDI) y 1.13 (Carbono)  $\times 10^{23}$  átomos/cm<sup>3</sup>. Ambos resultados son muy similares, probablemente, debido

a la alta concentración de átomos de Carbono en el poder de frenado de la molécula de EP-PTCDI.

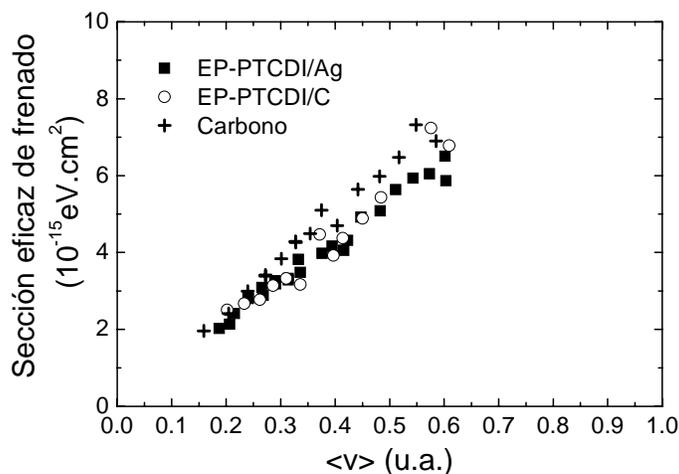


Figura 81: Sección eficaz de frenado en función de la velocidad media del proyectil para EP-PTCDI y Carbono.

### 4.3. Conclusiones

Las mediciones de pérdida de energía de protones de bajas velocidades en  $\text{AlF}_3$ <sup>11, 12</sup> y  $\text{LiF}$ <sup>12</sup> muestran un umbral bien definido alrededor de una velocidad media del proyectil de 0.1 u.a. y a partir de esta velocidad, un incremento lineal con la velocidad. Las mediciones de la pérdida de energía en la película de EP-PTCDI<sup>12</sup> siguen un comportamiento similar (dependencia lineal con la velocidad), pero no se pudo observar el umbral en velocidad (~ 0.02 u.a.) porque la morfología de estas películas no nos permitió medir en tan bajas velocidades.

Los resultados experimentales de los fluoruros están bien explicados por el modelo de Bragg mediante el código SRIM para velocidades por encima de ~ 0.3 u.a. donde ya no influye más el *gap* de energía de estos aislantes. Para la molécula EP-PTCDI, las

aproximaciones de Bragg y CAB son muy similares, presentando una diferencia de 1.5% para una velocidad de 0.6 u.a. y a partir de  $\sim 0.2$  u.a. describen bien los valores experimentales. No se obtuvo un umbral mediante este modelo <sup>12</sup>.

Para dar cuenta de los umbrales en velocidad observados en materiales con un *gap* en energía en la densidad de estados electrónica local, se desarrolló en este trabajo un modelo sin parámetros libres que considera los electrones de valencia excitados como electrones libres, pero con una restricción en la sección eficaz de transporte que incluye una transferencia mínima de energía debida al *gap*. Este modelo reproduce bien el comportamiento general y los valores absolutos del poder de frenado en todos los materiales estudiados, que incluyen aislantes con grandes *gaps* en energía, semiconductores con pequeños *gap* en energía y Carbono. El umbral en velocidad medido para los fluoruros está bien descrito por este modelo <sup>11, 12</sup>.



## Capítulo 5: Intercambio de carga entre un ión y películas conductoras, semi-conductoras y aislantes

Los procesos de interacción entre iones y superficies son un tema de gran interés en las áreas que involucran investigación básica y tecnológica como caracterización de superficies, manipulación de superficies, micro y nanotecnología, dispositivos auto-ensamblados, crecimiento de películas, etc. En el caso de blancos metálicos, los mecanismos fundamentales del intercambio de carga han sido descritos tanto cualitativa como cuantitativamente en el pasado<sup>167, 168, 169, 170</sup>. Sin embargo, para el caso de aislantes, estos estudios se empezaron hace aproximadamente una década y la explicación de los procesos de intercambio de carga todavía no está completamente entendida<sup>23, 171, 172, 173 174, 175, 176</sup>.

Los procesos de intercambio de carga de un ión frente a una superficie dependen de las propiedades electrónicas de ambos, en particular, para el caso de aislantes deberían ser afectados por la presencia del *gap* de energía. En los últimos años, se han realizado experimentos y modelos teóricos donde se discuten distintos procesos de intercambio de carga en aislantes para dar cuenta de su *gap* de energía pero los resultados, aparte de ser pocos, dependen altamente de la geometría del sistema (a incidencia rasante, por transmisión, etc.).

Como parte complementaria del estudio de interacción de iones con la materia, mostraremos en este último capítulo resultados experimentales de la fracción de iones de Hidrógeno transmitidos a través de láminas delgadas de Carbono, fluoruros y EP-PTCDI. Estos resultados se discutirán en base a consideraciones simples cualitativas de la energética de la colisión y se compararán con estudios teóricos realizados por otros autores para sistemas parecidos.

### **5.1. Transferencia de carga en la colisión de iones con superficies**

Cuando un haz de iones incide sobre una superficie, se observa que salen partículas neutras y cargadas (iones) que corresponden a partículas arrancadas de la superficie o dispersadas por la misma. La fracción de iones  $\Gamma$  está definida como el número de iones sobre el número total de partículas colectadas por el detector en un ángulo sólido

$$\Gamma^{+,-} = \frac{I^{+,-}}{I^+ + I^- + I^0} \quad (\text{E. 32})$$

donde  $I^{+,-}$  es el número de partículas positivas o negativas y  $I^0$ , el número de partículas neutras colectadas por el detector.

La fracción de iones depende de la energía del ión incidente, del ángulo de dispersión, de la orientación de la superficie y de las estructuras electrónicas tanto del blanco como del proyectil.

En la Figura 82 se muestran diagramas de los potenciales de un átomo/ión frente a una superficie metálica y los distintos procesos de transferencia de carga posibles entre el proyectil atómico y la superficie. Estos procesos se pueden separar en dos tipos: (a) las transiciones del tipo resonante que involucran un único electrón y (b-c) las transiciones de electrones Auger que involucran dos electrones.

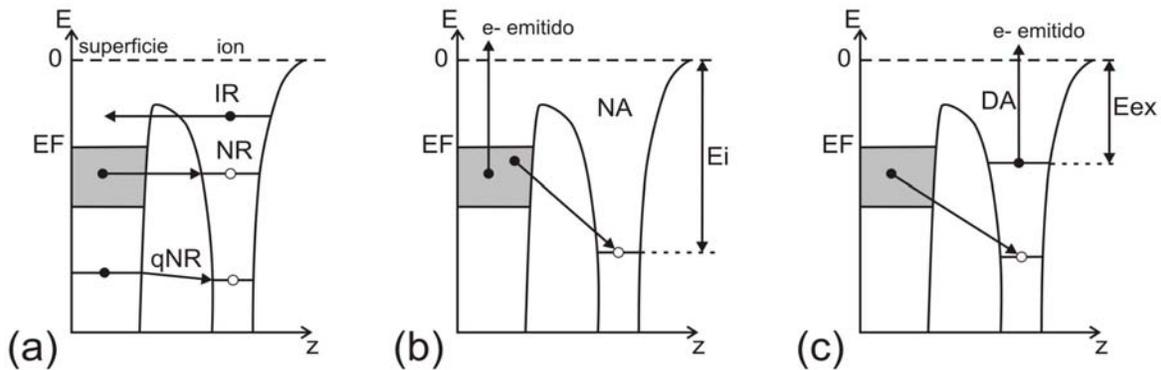


Figura 82: Diagramas de energía de los posibles procesos de intercambio de carga para partículas frente a una superficie metálica. IR: ionización resonante, NR: neutralización resonante, qNR: neutralización casi-resonante, NA: neutralización Auger y DA: desexcitación Auger.

En las transiciones de electrón resonante, el electrón que sobrelleva la transición no pierde ni gana energía y la transición puede ocurrir desde o hacia la superficie, dependiendo de la ocupación de los estados localizados en el proyectil y de su ubicación en energía respecto del nivel de Fermi de la superficie. Por lo tanto, tenemos los mecanismos de ionización resonante (IR), neutralización resonante (NR) y neutralización casi-resonante (qNR) indicados en la Figura 82 (a).

En las transiciones de electrones Auger, el electrón involucrado experimenta un cambio de energía que resulta en la excitación de otro electrón. Las transiciones Auger que dan lugar a intercambio de carga se presentan en los paneles (b) y (c): neutralización Auger (NA) y desexcitación Auger (DA).

Los mecanismos descritos son procesos competitivos por lo cual su contribución depende fuertemente de la posición de los niveles del proyectil respecto de las bandas de la superficie. Si el nivel vacante del proyectil iónico está energéticamente dentro de la banda de valencia del metal, entonces el mecanismo dominante es el resonante. Si se trata de

iones con un gran potencial de ionización, las transiciones Auger son el mecanismo dominante.

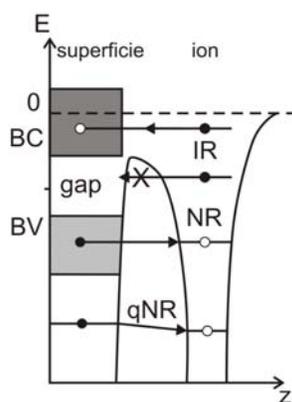


Figura 83: Procesos resonantes sobre superficies aislantes.

Si consideramos la superficie de un material aislante (Figura 83), los mecanismos de intercambio de carga se van a ver afectados por la presencia del *gap*, es decir, por existir una banda de energía que no tiene estados electrónicos disponibles. Un ejemplo de cómo puede afectar a la transferencia de carga se muestra en la Figura 83, en la cual se puede ver que estados resonantes que se encuentran frente a la banda de conducción, que en el aislante está vacía, pueden producir una ionización resonante (IR), pero cuando los niveles se enfrentan al *gap*, no.

Como consecuencia de estas características, un ión cuyo estado electrónico es resonante con la banda de conducción de una superficie metálica será fácilmente neutralizado midiéndose una gran fracción de átomos neutros; pero si el mismo ión tiene los estados resonantes con el *gap* de una superficie aislante no podrá ser neutralizado y la fracción de iones será muy grande. Si bien estos comentarios ayudan a describir cualitativamente las tendencias que se pueden observar en las fracciones de iones cuando éstos están lejos de la superficie, en los experimentos de transmisión de iones se deben considerar las colisiones cercanas que pueden tener con los átomos de la superficie. Esto puede dar lugar a tener que considerar la formación de estados moleculares o procesos de colisión que den lugar a una

fuerte modificación en los niveles de energía lo cual hace necesario que se modele en forma precisa la dinámica de la colisión <sup>176, 177</sup>.

Un efecto a tener en cuenta en la descripción cualitativa de los procesos de intercambio de carga es que el campo Coulombiano de un ión frente a una superficie metálica ocasiona un rearrreglo de los electrones del metal. Debido al potencial atractivo del ión, los electrones se mueven para tratar de apantallar el potencial de ión produciendo un potencial adicional. El potencial resultante se determina como si una carga imagen de la partícula cargada existiese dentro del sólido. Esta aproximación es válida solo para distancias mayores de 3 Å entre la superficie y el ión. Otra limitación del modelo de carga imagen es que la superficie debe ser un buen conductor, ya que el metal debe responder rápidamente a las cargas moviéndose frente a la superficie. La influencia del potencial imagen se manifiesta en: (i) la aceleración del ión hacia la superficie, (ii) la disminución de la barrera de potencial electrónico en la superficie, y (iii) corrimientos de nivel de los estados electrónicos del proyectil. Nosotros nos centraremos en este último, ya que éstos pueden ser importantes para la descripción de los procesos de transferencia de carga.

Un electrón que está por ser capturado por un ión incidiendo frente a una superficie metálica, siente no sólo el campo Coulombiano del ión, sino que también se perturba por el campo de las cargas imagen del ión y del electrón mismo. Si la distancia ión-superficie es mucho mayor que el radio medio del orbital del estado atómico involucrado, el corrimiento para el nivel de afinidad del Hidrógeno puede ser calculado mediante <sup>178</sup>:

$$\Delta W \approx -\frac{1}{4R}[\text{u.a.}] \quad (\text{E. 33})$$

En el caso de aislantes se genera también un potencial imagen debido a la respuesta dieléctrica del medio  $\epsilon(\omega)$ , similar al caso de metales, pero afectado por el factor  $(1 - \epsilon(0))/(1 + \epsilon(0))$  <sup>179</sup>. Esto en general produce un potencial imagen menos intenso que

en el caso de metales ( $\epsilon(0) \gg 0$ ), que para LiF resulta el 79% del valor en metales<sup>179</sup> ( $\epsilon(0) = 8.65$ ) y para  $\text{AlF}_3$  el 37%<sup>60</sup> ( $\epsilon(0) = 2.2$ ).

El corrimiento de los niveles de energía del proyectil frente a una superficie de un aislador también se ven modificados por el potencial de Madelung<sup>176</sup>, este es el potencial generado en un punto del sólido por la suma de todos los potenciales del cristal iónico. El valor de este potencial dentro del sólido es del orden de -15 eV, y de acuerdo a los cálculos realizados por Lugo y colaboradores<sup>176</sup>, éste puede producir una fuerte disminución en los niveles electrónicos del átomo de hidrógeno cuando está cerca de la superficie.

## **5.2. Resultados y discusión**

En este capítulo mostraremos los resultados de las mediciones de fracción de carga de iones de Hidrógeno al interactuar con láminas delgadas de materiales conductores (Carbono), aislantes (LiF y  $\text{AlF}_3$ ) y semiconductores (EP-PTCDI).

### **5.2.1. Carbono**

Como se explicó en capítulos anteriores, para calcular la fracción de iones totales debemos integrar el pico que se mide en los espectros de tiempo de vuelo (o en su distribución de energía) obtenido para todos los proyectiles que alcanzan al detector ( $N + I$ ) y luego restarle la integración del pico obtenido sólo para los proyectiles neutros,  $N$  (restándoles un fondo si es necesario), y dividir este resultado entre la cantidad de proyectiles totales.

La Figura 84 muestra los espectros en energía obtenidos para protones que inciden sobre una lámina de C de 180 Å de espesor con una energía de 4 keV, y que salen con una energía de 2.4 keV. Se puede ver que la mayoría de los proyectiles que atraviesan la lámina son átomos neutros dejando sólo el 13% de iones totales, siendo 8% iones positivos y 5% iones negativos.

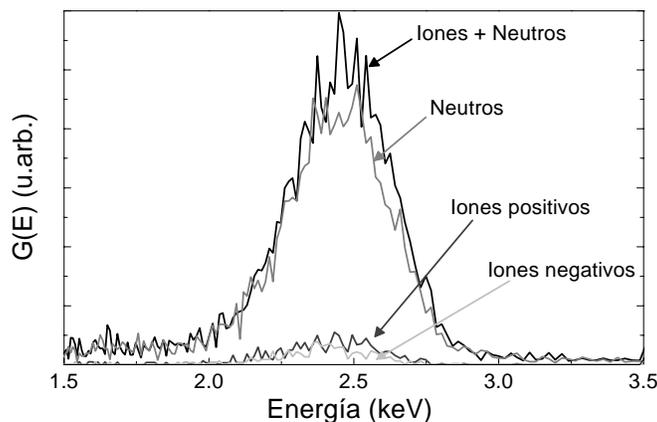


Figura 84: Espectro en energía para 4 keV de protones incidiendo sobre C.

La Figura 85 muestra la fracción de iones totales, positivos y negativos versus la energía de salida del proyectil que atraviesa una lámina de Carbono, para energías entre 1 y 7.2 keV. Se observa que la fracción de iones totales aumenta con la energía de salida del proyectil, con similar proporción de iones positivos y negativos por debajo de 2 keV y predominantemente positivos para energías mayores. Los iones totales crecen desde 7% para 1 keV hasta 23% para 7.2 keV de energía de salida. El incremento en la fracción de iones total a medida que aumenta la energía inicial se debe al aumento de iones positivos, puesto que los iones negativos decrecen suavemente con la energía. En 7 keV, los iones positivos representan el 83% de los iones totales dejando tan solo el 17% a los iones negativos. Estos resultados concuerdan con las mediciones realizadas, en la retrodispersión de protones en C, por Bhattacharya et al.<sup>168</sup> (iones positivos) y Verbeek et al.<sup>169</sup> (iones negativos) y con las mediciones hechas por Bonetto et al.<sup>170, 180</sup> para protones incidiendo sobre grafito HOPG medidos mediante espectroscopía de dispersión de iones lentos a un ángulo de dispersión de 45°. También incluimos en la figura, resultados teóricos realizados por Bonetto et al.<sup>170, 180</sup> que reproducen en cierto grado nuestros resultados experimentales a partir de los ~ 3 keV.

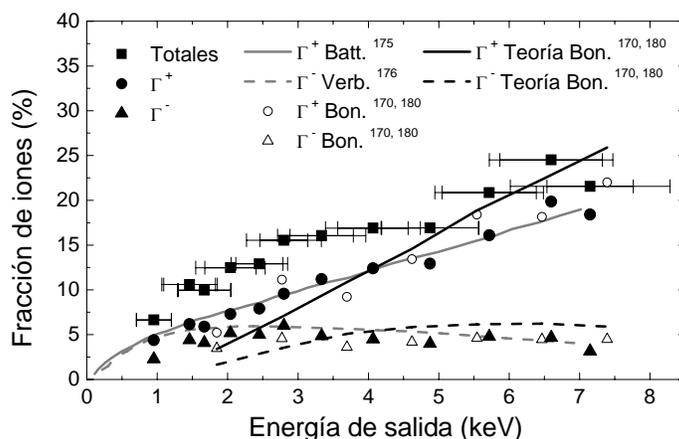


Figura 85: Fracción de iones versus energía de salida para la lámina de Carbono. Se incluyen resultados de Battacharya et al.<sup>168</sup>, Verbeek et al.<sup>169</sup> y Bonetto et al.<sup>170, 180</sup>.

A partir de trabajos previos de interacción entre  $H^+$  y superficies metálicas, sabemos que la transferencia de carga resonante es un mecanismo efectivo para la neutralización del ión positivo y para la formación de iones negativos en superficies con una función trabajo pequeña.

En la Figura 86 mostramos la densidad de estados del Carbono amorfo obtenida a partir del trabajo de Wang et al.<sup>181</sup> enfrentada a los estados de  $H^+$ ,  $H^0$  y  $H^-$  con las energías correspondientes respecto al nivel de vacío ( $EV = 0$  eV). Se puede ver que los procesos resonantes entre los tres estados del proyectil son factibles ya que, para algunas distancias ión-superficie, éstos están enfrentados a la banda de valencia del proyectil, por lo que electrones de la superficie pueden pasar a llenar los estados del proyectil y viceversa.

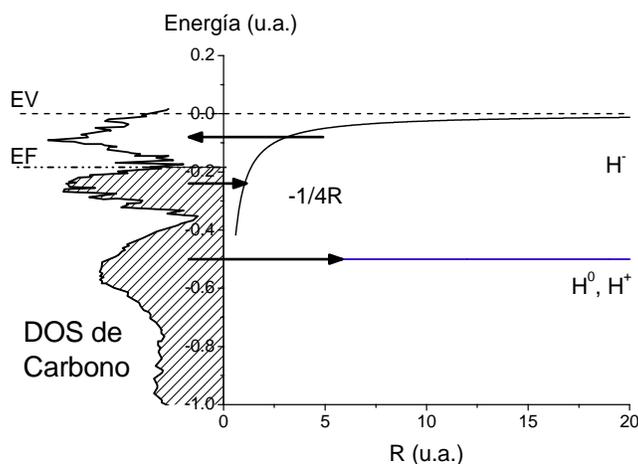


Figura 86: Diagrama de la densidad de estados del Carbono y los niveles de los estados electrónicos de  $H^0$ ,  $H^+$  e  $H^-$ .

Si el estado del proyectil cuando sale de la lámina sigue siendo  $H^+$ , entonces la probabilidad que éste se neutralice por un proceso resonante (NR) es muy alta ya que se observa una alta densidad de estados electrónicos resonantes con los estados de  $H^0$ . Si el proyectil se neutraliza dentro de la película de Carbono (lo cual es poco probable <sup>182</sup>) y sale como  $H^0$ , la probabilidad de que este nivel pierda un electrón es nula ya que el nivel  $H^0$  no se cruza con los estados desocupados de la superficie y por lo tanto no puede perder un electrón por una vía resonante. Estas dos posibilidades, explican el por qué de la gran cantidad de átomos neutros observados: entre 95% y 75%, para 1 y 7 keV de energía de salida, respectivamente. Esta fracción de neutros decrece con la energía del proyectil porque cuanto más rápido se mueve el ión frente a la superficie, menor es el tiempo de interacción que da lugar a la transferencia electrónica para el caso de captura.

En el caso de la formación de iones negativos de Hidrógeno, la función trabajo debe ser muy pequeña para que el nivel de afinidad del Hidrógeno (-0.75 eV) sea resonante con la banda de valencia. En el caso del Carbono la función trabajo es muy grande, cercana a los ~ 5 eV, sin embargo, se detectó una pequeña fracción de iones negativos. Una posible explicación sería que cuando el proyectil se encuentra cerca de la superficie el nivel de afinidad se ve fuertemente distorsionado ya sea por el efecto del potencial imagen (ver

Figura 86) o por la dinámica de la colisión. Si por un momento el nivel de afinidad se vuelve resonante con la banda ocupada del Carbono para capturar un electrón y formar  $H^-$ , luego de un tiempo y más lejos de la superficie, estos estados electrónicos se enfrentan luego a la banda desocupada pudiendo volver a ser transferidos al sólido. Por esta razón la fracción de iones negativos sería muy pequeña.

### 5.2.2. Fluoruros

$AlF_3$

La fracción de iones de los fluoruros se obtiene de la misma forma que para el caso del Carbono, integrando los picos de los espectros de proyectiles transmitidos. La Figura 87 muestra el espectro de energía de protones incidiendo a 4 keV (1.8 keV de energía de salida) atravesando la lámina de C con  $AlF_3$  evaporado en la cara de salida, lo que indicaría que es una medición de fracción de carga del  $AlF_3$ . Se observa que la fracción de átomos neutros es mayor que la fracción de iones totales, y que los iones positivos conforman casi la totalidad de la fracción de iones ya que no se observan muchos iones negativos.

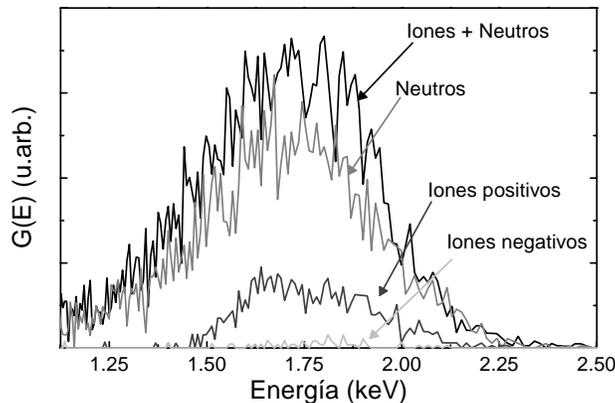


Figura 87: Espectro de energía de protones que atraviesan una superficie de  $AlF_3$  con una energía de salida de 1.7 keV.

También se midió la fracción de iones para  $H_2^+$  de 6 keV (protones de 3 keV) transmitidos a través de una lámina de 280 Å de C, en función de espesor de  $AlF_3$  evaporado en la cara de salida del haz (ver Figura 88). Se observó que la fracción de iones en  $AlF_3$  llega al equilibrio para espesores mayores a 20 Å (aproximadamente 6 monocapas del fluoruro).

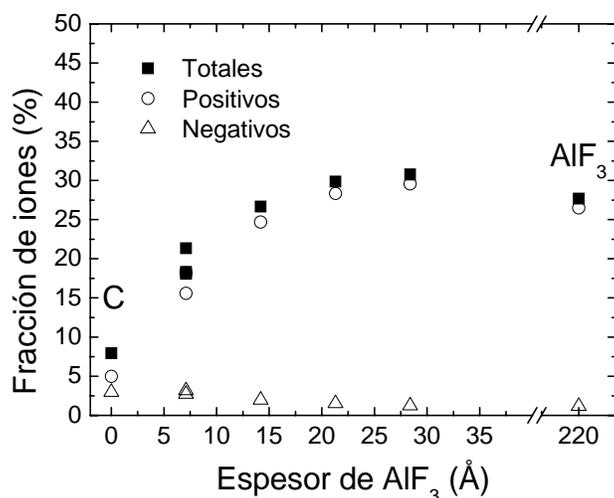


Figura 88: Fracción de iones versus espesor de la lámina de  $AlF_3$ .

La Figura 89 muestra la fracción de iones de los protones que atraviesan una lámina de  $AlF_3$  de 230 Å de espesor versus la energía de salida del proyectil, entre 0.5 y 6.4 keV. En este rango de energías se observa una fracción de iones totales casi constante, alrededor de 28%, incrementándose hasta un 35% para energías menores que 2 keV. La fracción de iones negativos es muy pequeña, alrededor de 2% con lo cual tenemos un 26% de iones positivos en casi todo el rango de energías de salida.

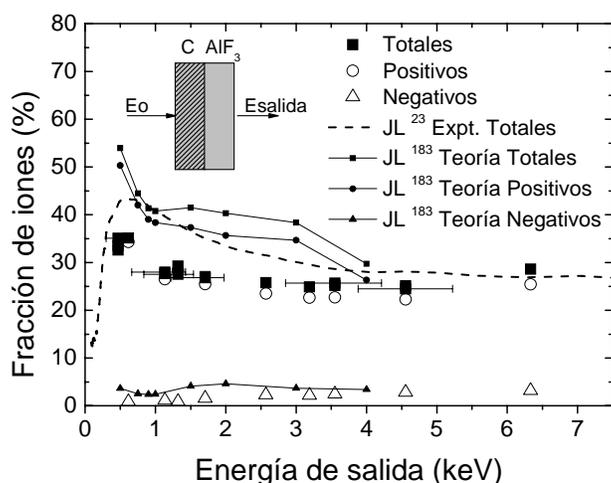


Figura 89: Resultados de la fracción de iones respecto de la energía de salida para AlF<sub>3</sub>.

También se muestran los resultados de J. Lugo et al.<sup>23, 176</sup> (JL).

Los valores absolutos y las dependencias con las energías de salida del proyectil son similares a los reportados por Lugo et al.<sup>23, 177</sup> en condiciones de retro-dispersión de H<sup>+</sup> en muestras de AlF<sub>3</sub> evaporadas sobre Al (111). Nuestros resultados también se ajustan bien con los cálculos realizados por estos mismos autores<sup>176, 177</sup> que tienen en cuenta la evolución dinámica del proceso de intercambio de carga entre el proyectil y los estados electrónicos calculados para diferentes clusters de AlF<sub>3</sub>. La evolución dinámica del proyectil se describe a partir de que éste sale de la superficie de AlF<sub>3</sub>, por lo tanto se debe conocer el estado “inicial” del proyectil justo cuando se separa de la superficie. La más apropiada para este caso es la del ión positivo como estado “inicial” ya que es la que mejor describe los resultados experimentales. A partir de esta condición inicial, se calcula la evolución del ión al alejarse de la superficie donde inicialmente los estados del proyectil varían fuertemente por la presencia del potencial de Madelung del sólido que mueve los estados del protón por debajo de la banda de valencia del fluoruro, recién para distancias más grandes se logra estar resonante con la banda, lo que explica por qué sobreviven tantos iones positivos. Según los cálculos de Lugo et al.<sup>176</sup> el estado de afinidad H<sup>-</sup> se encontrará frente de la banda de valencia de AlF<sub>3</sub>, solo para distancias muy cercanas a la superficie (< 1 Å), y rápidamente pasará a estar enfrentado a la banda de conducción vacía por lo que si

el estado no es ocupado en la colisión cercana cuando el proyectil se aleja de la superficie, la probabilidad de capturar un electrón de la superficie será despreciable; esto implica que la fracción de iones negativos sea tan baja, menor que en el caso de Carbono.

*LiF*

La Figura 90 muestra el espectro en energía para protones con energía incidente de 3 keV (energía de salida de 0.7 keV) atravesando una película de LiF/C teniendo como cara de salida la cara de LiF. Estos espectros son similares a los obtenidos para  $AlF_3$ , donde dominan los átomos neutros y la fracción de iones está conformada en su mayoría de iones positivos.

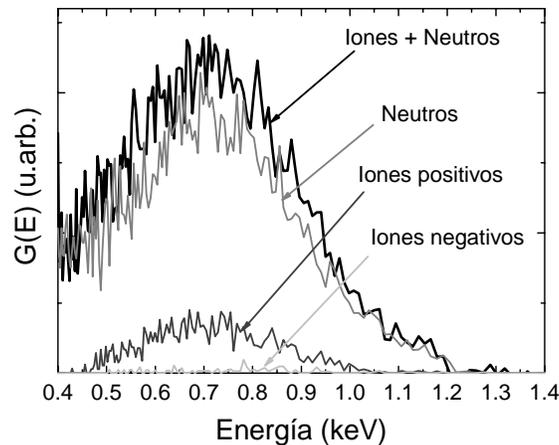


Figura 90: Espectro de energía de protones que atraviesan una superficie de LiF con una energía de salida de 0.7 keV.

La Figura 91 muestra la fracción de iones total, positiva y negativa del proyectil atravesando una lámina de LiF versus la energía de salida del proyectil. La fracción de iones totales varía entre 15 y 25% y está compuesta en su mayoría por iones positivos. La fracción de iones negativos crece con la energía de salida hasta 4% y a partir de los 3 keV permanece constante. También se muestra la fracción de iones negativa obtenida por Winter et al. <sup>183</sup> para incidencia rasante de protones sobre LiF versus la energía media del

proyectil. La fracción de iones depende mucho de la geometría del experimento (tiempos y distancias de interacción muy diferentes), por eso tenemos resultados diferentes en las fracciones negativas.

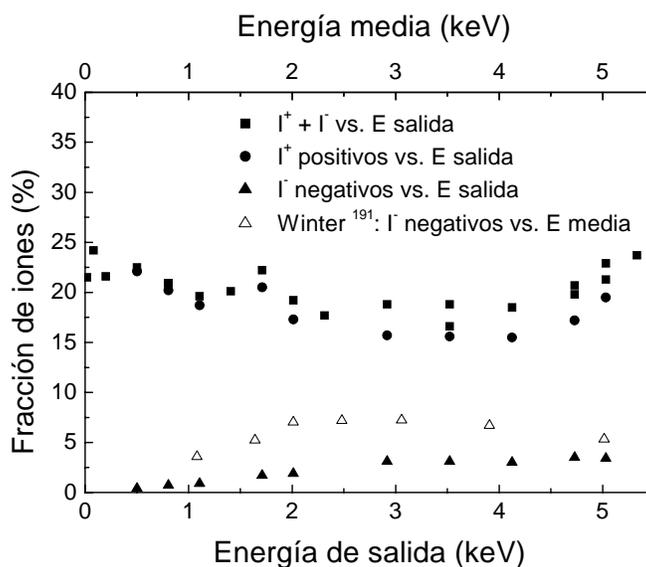


Figura 91: Fracción de iones de LiF versus energía de salida.

### Comparación de ambos fluoruros

Si comparamos los resultados de la fracción de iones para ambos fluoruros, podemos ver que la fracción de iones negativos para ambos casos es muy similar, mientras que la fracción de iones positivos es un poco mayor en el caso de  $\text{AlF}_3$  para energías menores de 4 keV llegando a ser muy similares a las de LiF en 5 keV. Esto se debe a que ambos sistemas son electrónicamente muy parecidos, tanto en el ancho del *gap* de energía como en que la banda de valencia de ambos está conformada por los estados 2p del  $\text{F}^-$ , como se discutió en capítulos anteriores de la tesis.

Al igual que para el caso del  $\text{AlF}_3$ , en LiF, los procesos posibles para el intercambio de carga entre el proyectil saliente y la superficie son procesos resonantes, y las fracciones de

iones positivos y negativos que se observan para el LiF se pueden explicar cualitativamente de la misma forma que para el caso de  $\text{AlF}_3$ .

### 5.2.3.EP-PTCDI

Para finalizar el estudio de las fracciones de iones se alcanzó a medir sólo la fracción de iones para  $\text{H}_2^+$  a 9.6 keV (equivalente a protones de 4.8 keV) atravesando películas de EP-PTCDI de diferentes espesores. La Figura 92 muestra la fracción de iones totales de un proyectil de  $\text{H}^+$ , atravesando una lámina de Ag con posteriores evaporaciones de EP-PTCDI, en función del espesor de la película de EP-PTCDI. Se observa que la fracción de iones pasa de ser 17% para la lámina de Ag a 13% para una lámina de 170 Å de EP-PTCDI. Se observó que la fracción de iones en EP-PTCDI llega al equilibrio para espesores mayores a 80 Å. También incluimos un dato para la lámina de 280 Å de Carbono con una energía de salida de 3.11 keV. Se observa que los valores para el Carbono (16%) y para la lámina de EP-PTCDI (13%) son similares.

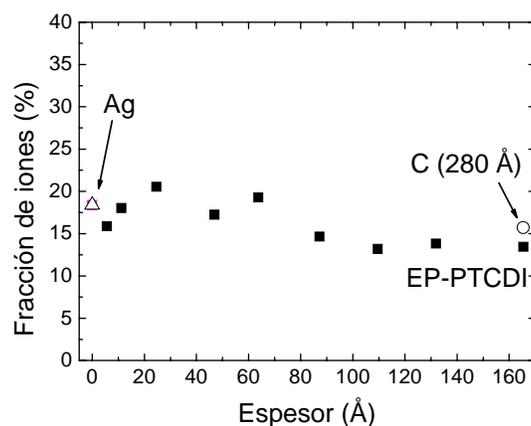


Figura 92: Fracción de iones totales versus espesor de una película de EP-PTCDI depositada en Ag para una energía inicial de protones de 4.6 keV. También se incluyen valores para Ag y C.

### **5.3. Conclusiones**

#### *Carbono*

Para las láminas de C se observó que el proceso de neutralización resonante es el más importante ya que aproximadamente entre un 80 y 90% de los proyectiles que atraviesan la lámina son neutralizados. Por otro lado se observó que la fracción de iones de las partículas transmitidas aumenta con la energía del proyectil, con similar proporción de iones positivos y negativos por debajo de 3 keV y predominantemente positivos para energías mayores. La fracción de iones totales crece desde 7% para 1 keV hasta 23% para 7.2 keV de energía de salida. Esto concuerda con el hecho que a mayores energías, el tiempo de interacción entre el protón y los electrones de la muestra es menor y por ende, sobreviven más iones positivos para energías mayores. La baja cantidad de iones negativos ( $\sim 5\%$ ) se debe a que el nivel de afinidad del Hidrógeno cae por encima del nivel de Fermi enfrentado con los estados desocupados de la superficie. Sin embargo, el efecto de la carga imagen entre el proyectil y la superficie hace que el nivel de afinidad disminuya pudiendo así enfrentarse a la banda de estados ocupados para distancias pequeñas, pudiendo llenarse de esa manera con electrones de la superficie. La competencia entre la probabilidad de captura y la de pérdida a más grandes distancias por estar ahora enfrentados a la banda de estados desocupados define finalmente el valor de las fracciones de iones negativos.

#### *Fluoruros*

Para el caso de fluoruros se observó que el proceso de neutralización resonante también es el más importante, pero menor que en el caso del Carbono ya que aproximadamente un 30% de los iones sobreviven como tales.

Se observó que la fracción de iones para  $\text{AlF}_3$  aumenta para energías menores del proyectil, siendo predominantemente iones positivos a lo largo de todo el rango de energías. Para energías menores que 2 keV la fracción de iones totales llega a ser del 35% mientras que

para energías entre 2 y 6.4 keV la fracción de iones es casi constante alrededor del 28%. La fracción de iones negativos a lo largo de todo el rango de energías es muy pequeña, alrededor de 2%.

En el caso de LiF; la fracción de iones totales varía entre 15 y 25% para energías de salida del proyectil entre 0 y 5.5 keV y está compuesta en su mayoría por iones positivos. La fracción de iones negativos crece con la energía de salida hasta un 4% y a partir de los 3 keV permanece constante.

Las tendencias de ambos resultados experimentales se explicaron con consideraciones simples de modelos que tienen en cuenta los procesos de intercambio de carga resonantes, similares a los descritos para el caso de Carbono, pero teniendo en cuenta que para los cristales iónicos la principal causa de los corrimientos en energía de los estados electrónicos del proyectil son debidos a la presencia del potencial de Madelung. Si consideramos que los proyectiles que salen de la muestra son protones la neutralización se debe a que el nivel del  $H^0$  está enfrentado a la banda de valencia de ambos fluoruros pero a distancias más grandes respecto del caso de Carbono. Respecto de la fracción de iones negativos, esta sería menor también debido a que las condiciones en las que puede capturar otro electrón son más restrictivas que en el caso del Carbono.

El proceso de neutralización resonante es diferente en el caso del Carbono que en el de los fluoruros debido a las diferencias en las estructuras electrónicas de ambos materiales; siendo uno un metal y los otros, aislantes, respectivamente.

### *EP-PTCDI*

En este caso sólo se alcanzó a medir como cambia la fracción de iones en función del espesor de EP-PTCDI evaporado en Plata para una sola energía incidente. Llama la atención que se llegara a un valor estable para espesores muy grandes, mayores a 80 Å. La fracción de iones que se obtuvo para una lámina de EP-PTCDI es similar a la fracción de

iones que se obtuvo para Carbono indicando que, como en el caso del frenado, la presencia de la gran cantidad de átomos de Carbono en la molécula define en gran medida estos valores.

## Conclusiones generales

Este trabajo se centró en el estudio de diferentes procesos de interacción de iones con láminas delgadas y superficies, y la adsorción de moléculas orgánicas (EP-PTCDI) en superficies metálicas y semiconductoras. En particular, estudiamos los siguientes temas:

### a) *Auto-ensamblado y estabilidad térmica de moléculas orgánicas de EP-PTCDI en superficies de Si (111) y Ag (111)*

En el caso del sustrato de Si (111) en la reconstrucción  $7\times 7$ , el estudio se realizó mediante técnicas de microscopía de barrido de sonda tales como la microscopía de efecto túnel (STM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM) <sup>5, 7, 9, 10</sup>. En este sistema se pudieron obtener condiciones de adquisición de imágenes con el STM con las cuales pudimos detectar simultáneamente los átomos de Si del sustrato y moléculas individuales de EP-PTCDI adsorbidas a bajos recubrimientos. Esto nos permitió identificar tres sitios de adsorción: (i) sobre la línea formada por dos huecos centrales, (ii) sobre un hueco central del Silicio con el eje molecular mayor alineado con el siguiente hueco central más próximo, y (iii) sobre el centro del triángulo formado por los tres huecos centrales más cercanos. No encontramos evidencia de adsorción preferencial en los escalones o en defectos de la superficie.

También observamos diferencias en las densidades de los estados electrónicos locales para moléculas adsorbidas en los distintos sitios, y cuando sensamos estados ocupados y desocupados. No está claro si estas diferencias provienen por cambios en las configuraciones de los grupos terminales -EP de la molécula, por la influencia de los estados electrónicos de los átomos de Silicio en presencia de la molécula, o de una combinación de ambos. En este aspecto, contar con un cálculo de la configuración de la molécula en los distintos sitios de adsorción daría información importante para este sistema.

Pese a los esfuerzos en encontrar condiciones de crecimiento para lograr un arreglo molecular, no se logró obtener una condición en la cual las moléculas se auto-ensamblaran, ni aumentando la dosis de adsorción, ni calentando el sustrato al momento de evaporar ni calentando la muestra luego de haber adsorbido. Para coberturas mayores ( $\sim 20$  nm de espesor), se tomaron imágenes de AFM que muestran que las moléculas se apilan hasta formar islas grandes 3D que no se unen completamente entre ellas.

En el caso del sustrato de Ag (111), se estudió la adsorción y estabilidad térmica de películas delgadas de EP-PTCDI mediante una amplia variedad de técnicas tanto de microscopías de barrido (STM, AFM) como de espectroscopias de iones (TOF-DRS, TOF-ISS) y de electrones (AES, UPS, XPS, NEXAFS)<sup>3, 4, 5, 6, 8, 10</sup>. Estos resultados se complementaron con cálculos realizados por María Luz Martiarena mediante el código VASP<sup>4</sup>. Estos estudios mostraron que para bajas dosis, las moléculas crecen ordenadamente a partir de los bordes de los escalones hasta formar una monocapa ordenada. Las moléculas se adsorben con el *core* de PTCDI casi paralelo a la superficie, con los grupos terminales fuera del plano, formando un ángulo de 6 a 8°. Para la primera monocapa ordenada se pudo determinar además la celda unidad del arreglo molecular más probable ( $|b1| = 2.75$  nm,  $|b2| = 1.2$  nm y  $\gamma = 36.2^\circ$ ), aunque no se pudo determinar los sitios de adsorción respecto del sustrato ya que resultó imposible obtener imágenes en las cuales se viera las moléculas y los átomos de Ag simultáneamente.

Para recubrimientos equivalentes a 3 MC, observamos que las moléculas se apilan paralelas a la superficie formando islas 3D. Para deposiciones de 20 nm de espesor, la película formó islas 3D que no se unen completamente, similar a lo observado para el caso de Si. En este último caso tampoco se pudo determinar el orden molecular.

En lo que respecta a la estructura electrónica de la primera monocapa se observó una transferencia de carga desde el sustrato hacia la molécula llenándose parcialmente el estado LUMO molecular. Para el caso de la multicapa se observó un cambio importante en toda la

estructura de la banda de valencia, y en particular se determinó que el estado ocupado de mayor energía se encuentra 1.1 eV por debajo de la energía de Fermi de la superficie de Ag, indicando la apertura de un *gap* como se esperaría para la formación de películas semiconductoras.

Finalmente, se estudió el efecto de la temperatura en el rango de 24 a 455 °C. Se observó que para temperaturas menores a 150 °C la multicapa es estable. A partir de esa temperatura, la multicapa se desorbe dejando la superficie cubierta por una monocapa de moléculas que reacciona con ésta de forma tal que la molécula de EP-PTCDI pierde los grupos terminales -EP junto con los átomos de O y N del núcleo de PTCDI, quedando sólo lo que parece ser el núcleo de Perileno de la molécula. Esta molécula, que no pudo ser removida con calentamientos de hasta 450 °C, permanece en la superficie formando una nueva estructura tipo *zig zag*.

#### **b) *Interacción de iones con sólidos y superficies***

##### *i- Estudios teóricos y experimentales de la pérdida de energía de iones livianos de baja energía en láminas auto-soportadas evaporadas con fluoruros y EP-PTCDI*

Se realizaron mediciones de la pérdida de energía de protones a bajas velocidades transmitidos a través de películas delgadas de LiF, AlF<sub>3</sub> y EP-PTCDI adsorbidas sobre láminas auto-soportadas de C y Ag<sup>11, 12, 13</sup>. Los resultados del poder de frenado para LiF y AlF<sub>3</sub> mostraron un umbral bien definido alrededor de una velocidad media del proyectil de 0.1 u.a. y a partir de esta velocidad, un incremento lineal con la velocidad. En el caso de la película de EP-PTCDI, el poder de frenado sigue un comportamiento similar (dependencia lineal con la velocidad) para el rango de velocidades entre 0.2 y 0.6 u.a.

Para velocidades mayores a 0.3 y 0.2 u.a., el poder de frenado experimental de los fluoruros y de la molécula de EP-PTCDI, respectivamente, se reprodujo con el código SRIM. Sin embargo, no se logro reproducir el umbral de los fluoruros con este modelo.

Para dar cuenta de los umbrales en velocidad observados en materiales con un *gap* en energía en la densidad local de estados electrónicos, se desarrolló en este trabajo un modelo sin parámetros libres que considera los electrones de valencia excitados como electrones libres, pero con una restricción en la sección eficaz de transporte que incluye una transferencia mínima de energía debida al *gap* de energía. Este modelo reproduce bien el comportamiento general y los valores absolutos del poder de frenado en todos los materiales estudiados en esta tesis, que incluye aislantes con grandes *gaps* de energía, semiconductores con pequeños *gaps* y Carbono. El modelo además describe muy bien el umbral en velocidades medido para los fluoruros.

*ii- Estudio de procesos de intercambio de carga en experimentos de transmisión de protones de baja energía en láminas delgadas de C, AlF<sub>3</sub>, LiF y EP-PTCDI*

En este trabajo se inició el estudio del intercambio de carga entre protones con energías entre 1 y 7 keV y láminas delgadas de diferentes materiales: C, AlF<sub>3</sub>, LiF y EP-PTCDI. Para el caso de C, se observó que entre un  $82 \pm 8$  % de los protones transmitidos se neutralizan, que la fracción de iones positivos crece con la energía, mientras que los negativos resultan aproximadamente constantes y del orden del 5%. Para el caso de fluoruros la neutralización resultó menor que en el caso de C (entre un  $75 \pm 5$ %), la fracción de iones es predominantemente positiva, no depende de la energía en el rango entre 1 y 6.5 keV, y se incrementa levemente para energías menores a 1 keV; mientras que la fracción de iones negativos crece con la energía pero resulta pequeña, del orden del 2%, y menor que en el caso de C. Estos resultados se interpretaron mediante consideraciones simples de cómo se puede poblar distintos estados mediante transiciones de tipo resonante, teniendo en cuenta los cambios de los niveles de energía producidos por los efectos de los potenciales de carga imagen y de Madelung. También se observó que la fracción de iones en AlF<sub>3</sub> llega al equilibrio para espesores mayores a 20 Å. Finalmente, para el caso de EP-PTCDI sólo se realizaron mediciones de la fracción de iones a una dada energía en función

del espesor de las moléculas adsorbidas. Se observó que la fracción de iones en EP-PTCDI llega al equilibrio para espesores mayores a 80 Å.



---

## Referencias

---

- 1 G.A. Somorjai, "Introduction to surface chemistry and catalysis", A Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons, Inc., USA.
- 2 J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo y G.M. Whitesides, *Chemical Review*, 105 (2005) 1103.
- 3 L.N. Serkovic, E.A. Sánchez, J.E. Gayone, O. Grizzi y V.A. Esaulov, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 3849–3853.
- 4 L.N. Serkovic Loli, H. Hamoudi, J.E. Gayone, M.L. Martiarena, E.A. Sánchez, O. Grizzi, L. Pasquali, S. Nannarone, B.P. Doyle, C. Dablemont y V.A. Esaulov, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 17866–17875.
- 5 Laura N. Serkovic Loli, J. Esteban Gayone y Esteban A. Sánchez, "Flat aromatic molecules on inorganic surfaces", <http://fisica.cab.cnea.gov.ar/Actualidades/20090828/20090828.html>, (2009).
- 6 Laura N. Serkovic Loli, J. Esteban Gayone, M. Luz Martiarena, Esteban A. Sánchez, Oscar Grizzi y Vladimir A. Esaulov, *Acta Microscopica* por publicarse (2009).
- 7 Laura N. Serkovic Loli, J. Esteban Gayone, Esteban A. Sánchez, Oscar Grizzi, and Vladimir A. Esaulov, *Acta Microscopica* por publicarse (2009).
- 8 10th Inter-American Congress on Electron Microscopy and 1st Congress of the Argentine Society of Microscopy, "Adsorption kinetics and thermal stability of EP-PTCDI films grown on Ag (111) studied by AFM, STM and DFT" (2009); V Encuentro de Física y Química de Superficies, "Crecimiento y estabilidad térmica de moléculas de EP-PTCDI sobre Ag (111)", (2009); 11th European Conference on Organized Films, "Growth of EP-PTCDI films on Ag (111) studied by STM, UPS, XPS and NEXAFS" (2008).
- 9 10th Inter-American Congress on Electron Microscopy and 1st Congress of the Argentine Society of Microscopy, "STM and AFM study of the adsorption of EP-PTCDI molecules on Si (111) 7×7", (2009); V 13th International Conference on Solid Films and Surfaces, "Adsorption of EP-PTCDI on Si (111)7×7 surfaces" (2006).
- 10 III Encuentro CAB sobre Superficies y Materiales Nanoestructurados, "Autoensamblado y estabilidad térmica de películas delgadas de EP-PTCDI sobre Ag (111) y Si (111)" (2008);

- 
- Encuentro Científico Internacional Perú, “Adsorción de EP-PTCDI en superficies de Si (111) y Ag (111)” (2008); III Encuentro de Física y Química de Superficies, “Adsorción de EP-PTCDI en superficies de Si (111) y Ag (111)” (2007); Elementary Reactive Processes at surfaces, “Adsorption of EP-PTCDI on Si (111) and Ag (111) Surfaces” (2007); VII Encuentro CAB sobre Superficies y Materiales Nanoestructurados, “Adsorption of EP-PTCDI on Si(111) and Ag(111) Surfaces” (2007); IV Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, “Adsorption of EP-PTCDI on Si (111) and Ag (111) Surfaces” (2007).
- 11 L.N. Serkovic, E.A. Sánchez, O. Grizzi, J.C. Eckardt, G.H. Lantschner y N.R. Arista, *Physical Review A*, 76 (2007) 040901(R).
  - 12 L.N. Serkovic, E.A. Sánchez, O. Grizzi y N.R. Arista, admitida en *Physical Review A* (2009).
  - 13 Encuentro Científico Internacional, “Pérdida de Energía y Fracción de Iones de Hidrógeno Transmitido en Láminas Delgadas de C y AlF<sub>3</sub>” (2007); 13th International Conference on Solid Films and Surfaces, “Energy Loss and Ion Fraction for Hydrogen Transmitted through Thin C and AlF<sub>3</sub> Films” (2006); III Encuentro Sudamericano de Colisiones Inelásticas en la Materia, “Pérdida de Energía y Fracción de Iones de Hidrógeno Transmitido en Láminas Delgadas de Au, C y AlF<sub>3</sub>” (2006); 16th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions, “Stopping Power and final charge state fractions of keV protons traversing thin C and AlF<sub>3</sub> films” (2006); VI Encuentro CAB sobre Superficies y Materiales Nanoestructurados, “Frenamiento e Intercambio de Carga en la Transmisión de Protones en Láminas Delgadas” (2006).
  - 14 K. Balakrishnan, A. Datar, Tammene Naddo, J. Huang, R. Oitker, M. Yen, J. Zhao and L. Zang, *Journal of American Chemical Society*, 128 (2006) 7390.
  - 15 P. Bauer, R. Golser, F. Aumayr, D. Semrad, A. Arnau, E. Zarate y R. Diez-Muiño *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 125 (1997) 102.
  - 16 M. Peñalba, J. I. Juaristi, E. Zarate, A. Arnau y P. Bauer, *Physical Review A* 64 (2001) 012902.
  - 17 J. E. Miraglia y M. S. Gravielle, *Physical Review A* 67 (2003) 062901.
  - 18 M. Draxler, S.P. Chenakin, S.N. Markin, and P. Bauer, *Physical Review Letters*, 95 (2005) 113201.
  - 19 S.P. Møller, A. Csete, T. Ichioka, H. Knudsen, U.I. Uggerhøj y H.H. Andersen, *Physical Review Letters*, 93 (2004) 042502.
  - 20 D. Semrad, *Physical Review A* 33 (1986) 1646.

- 
- 21 S. Ustaze, R. Verucchi, S. Lacombe, L. Guillemot y V.A. Esaulov, *Physical Review Letters*, 79 (1997) 3526.
  - 22 H. Winter, *Physics Reports* 367 (2002) 387.
  - 23 J.O. Lugo, E.C. Goldberg, E.A. Sánchez y O. Grizzi, *Physical Review B*, 72 (2005) 035432.
  - 24 G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel, *Applied Physics Letters* 40 (1982) 178-180.
  - 25 G. Binnig y H. Rohrer, *Review of Modern Physics*, 59 (1987) 615-625.
  - 26 G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel, *Physical Review Letters*, 49 (1982) 57-61.
  - 27 Michael Schmid, TU Wien, <http://www.iap.tuwien.ac.at>.
  - 28 Joseph A. Stroscio y William J. Kaiser, "Scanning tunneling microscopy", Academic Press, 1993.
  - 29 R. Landauer, *IBM Journal of Research and Development*, 1 (1957) 223-231.
  - 30 J. Bardeen, *Physical Review Letters*, 6 (1961) 57-59.
  - 31 J. Tersoff y D.R. Hamann, *Physical Review B*, 31 (1985) 805-813.
  - 32 [www.omicron.de](http://www.omicron.de)
  - 33 [www.imagemet.com](http://www.imagemet.com)
  - 34 G. Binnig, C.F. Quate y Ch. Gerber, *Physical Review Letters*, 56 (1986) 930-933.
  - 35 J.E. Gayone, R.G. Pregliasco, G.R. Gómez, E.A. Sánchez y O. Grizzi, *Physical Review B*, 56 (1997) 4186.
  - 36 Tesis Doctoral de Julio Esteban Gayone, "Espectrometría de iones aplicada al estudio de la adsorción de H y K en GaAs (110)", Instituto Balseiro, 2000.
  - 37 J. Wayne Rabalais, "Principles and Applications of Ion Scattering Spectrometry", Wiley Interscience (2003).
  - 38 J.O. Lugo, E.C. Goldberg, E.A. Sánchez y O. Grizzi, *Physical Review B*, 72 (2006) 035432.
  - 39 Th.A. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, 1ª ed. Nueva York: Plenum Press, 1975.
  - 40 H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, 3ª ed. Berlín: Springer, 1995.
  - 41 L.V. Azároff, *X-Ray Spectroscopy*, 1ª ed. United States of America: McGraw-Hill, 1974.
  - 42 A. Einstein, *Annalen der Physik* 17 (1905) 132-148.
  - 43 D.W. Turner y M.L. Al-Joboury, *Journal of Chemical Physics*, 37 (1962) 3007.
  - 44 C. Nordling, E. Sokolowski y K. Siegbahn, *Physical Review*, 105 (1957) 1676.
  - 45 L. Pasquali, F. Terzi, R. Seeber, B. Doyle y S. Nannarone, *Journal of Chemical Physics*, 128 (2008) 134711(1-10).

- 
- 46 C.L.A. Lamont y J. Wilkes, *Langmuir* 15 (1999) 2037-2042.
- 47 J.J. Yeh y I. Lindau, *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters*; Gordon and Breach Science Publishers: New York, 1993.
- 48 M.P. Auger, *Comptes Rendues*, 180 (1925) 65.
- 49 M.P. Auger, *Journal de Physique et le Radium* 6 (1925) 205.
- 50 J. Stöhr, "NEXAFS Spectroscopy", Springer, Berlin, 1992.
- 51 J.G. Chen, *Surface Science Reports* 30 (1997) 1.
- 52 "XANES Measurements and Interpretation", EXAFS Data Collection and Analysis Course, APS, July 26-29, 2005.
- 53 ChemiePark, Areal A Sensientstrasse 3 D-06766 Wolfen, Germany.
- 54 ACF Metals, 2239 E. Kiendale Road, Tucson, Arizona 85719, USA.
- 55 SRIM 2006
- 56 E.P. Arkhipov y Y.V. Gott, *Soviet Physics JETP*, 29 (1969) 615.
- 57 J.H. Ormrod y H.E. Duckworth, *Canadian Journal of Physics*, 41 (1963) 1424.
- 58 A. Valenzuela y J.C. Eckardt, *Review of Scientific Instruments*, 42 (1971) 127.
- 59 J.E. Valdés, J.C. Eckardt, G.H. Lantschner y N.R. Arista, *Physical Review A*, 49 (1994) 1083.
- 60 E.A. Sánchez, G.G. Otero, N. Tognalli, O. Grizzi y V.H. Ponce, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 203 (2003) 41.
- 61 S. Heike, S. Watanabe, Y. Wada y T. Hashizume, *Japanese Journal of Applied Physics*, 38 (1999) 3866.
- 62 H.J.W. Zandivliet, H.B. Elswijk, E.J. van Loenen y I.S.T. Tsong, *Physical Review B*, 46 (1992) 7581.
- 63 Tesis de Maestría de Emilio Andrés Figueroa, "Análisis de superficies usando microscopía de efecto túnel: Topografía del Silicio (111) 7×7 y Espectroscopía vibracional en Grafito Piroclítico Altamente Orientado", Universidad Federico Santa María (Chile), 2005.
- 64 Im Langenbroich 20 - D-52428 Juelich, Germany <http://www.mateck.de/>.
- 65 W. Kohn. *Review of Modern Physics*, 71 (1998) 1253.
- 66 L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philosophical Society*, 23 (1927) 542.
- 67 E. Fermi, *Z. Physik* 48 (1928) 73.
- 68 P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Philosophical Society*, 26 (1930) 376-385.
- 69 P. Hohenberg y W. Kohn. *Physical Review B*, 136 (1964) 864.

- 
- 70 W. Kohn y L.J. Sham, *Physical Review*, 140 (1965) A1133.
  - 71 G. Kresse y J. Furthmüller, *Physical Review B*, 54 (1996) 11169-11186.
  - 72 M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allen y J.D. Joannopoulos, *Review of Modern Physics*, 64 (1992) 1045-1097.
  - 73 D. Vanderbilt, *Physical Review B*, 41 (1990) 7892-7895.
  - 74 G. Kresse y J. Hafner, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6 (1994) 8245-8257.
  - 75 J.P. Perdew y Y. Wang, *Physical Review B*, 45 (1992) 13244-13249.
  - 76 H.J. Monkhorst, y J.D. Pack, *Physical Review B*, 13 (1976) 5188-5192.
  - 77 M. Methfessel, y A.T. Paxton, *Physical Review B*, 40 (1989) 3616-3621.
  - 78 W.H. Bragg y R. Kleeman, *Philosophical Magazine Series 6*, 8 (1904) 726-738.
  - 79 W.H. Bragg y R. Kleeman, *Philosophical Magazine*, 10 (1905) 318.
  - 80 G. Both, R. Krotz, K. Lohman y W. Neuwirth, *Physical Review A* 28 (1983) 3212.
  - 81 J.F. Ziegler y J.M. Manoyan, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 35 (1988) 215.
  - 82 J.F. Ziegler, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 219-220 (2004) 1027-1036.
  - 83 S.P. Møller, A. Csete, T. Ichioka, H. Knudsen, U.I. Uggerhøj, y H.H. Andersen, *Physical Review Letters*, 93 (2004) 042502.
  - 84 L. de Ferrariis y N.R. Arista, *Physical Review A* 29 (1984) 2145.
  - 85 P. Sigmund, *Physical Review A* 26 (1982) 2497.
  - 86 D. König, R. Scholz, D.R.T. Zahn y G. Ebest, *Journal of Applied Physics*, 97 (2005) 093707.
  - 87 V.H. Ponce, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 19 (1977) 64.
  - 88 E. Clementi y C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14 (1974) 177-478.
  - 89 M.J. Puska y R.M. Nieminen, *Physical Review B*, 27 (1983) 6121.
  - 90 M. Peñalba, J.I. Juaristi, E. Zárate, A. Arnau y P. Bauer, *Physical Review A* 64 (2001) 012902.
  - 91 N.R. Arista, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 195 (2002) 91.
  - 92 J.A. Theobald, N.S. Oxtoby, M.A. Phillips, N.R. Champness y P.H. Beton, *Nature* 424 (2004) 1029-1031.
  - 93 H. Graaf y D. Schlettwein, *Journal of Applied Physics*, 100 (2006) 126104.
  - 94 O. Ozcan, F. Yukruk, E.U. Akkaya y D. Uner, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71 (2007) 291-297.

- 
- 95 A. Dodabalapur, *Solid State Communications* 102 (1997) 269-267.
  - 96 W.R. Salaneck y J.-L. Brédas, *Advanced Materials*, 8 (1996) 48-52.
  - 97 G. Horowitz, *Journal of Material Research* 19 (2004) 1946-1962.
  - 98 S.-S. Sun y N.S. Sariciftci, "Organic Photovoltaics: Mechanism, Materials and Devices", CRC Press, 2005.
  - 99 C. Rost, S. Karg, W. Reiss, M.A. Loi, M. Murgia y M. Muccini, *Synthetic Metals*, 146 (2004) 237-241.
  - 100 E. Umbach, *Prog. Surface Science* 35 (1991) 113-127.
  - 101 P. Fenter, F. Schreiber, L. Zhou, P. Eisenberger y S.R. Forrest, *Physical Review B*, 56 (1997) 3046.
  - 102 I. Chizhov, A. Kahn y G. Scoles, *Journal of Crystal Growth* 208 (2000) 449.
  - 103 M. Friedrich, G. Gavrilá, C. Himeinschi, T.U. Kampen, A. Yu Kobitski, H. Méndez, G. Salvan, I. Cerrilló, M. Friedrich, J. Méndez, N. Nicoara, A.M. Baró y D.R.T. Zahn, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15 (2003) S2699-S2718.
  - 104 T. Soubiron, F. Vaurette, J.P. Nys, B. Grandidier, X. Wallart y D. Stiévenard, *Surface Science* 581 (2005) 178.
  - 105 G. Sazaki, T. Fujino, J.T. Sadowski, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, Y. Takahashi, E. Matsubara, T. Sakurai, K. Nakajima, *Journal of Crystal Growth* 262 (2004) 196-201.
  - 106 Q. Chen, T. Rada, Th. Bitzer y N.V. Richardson, *Surface Science* 547 (2003) 385.
  - 107 J.P. Schmidtke, R.H. Friend, M. Kastler y K. Müllen, *Journal of Chemical Physics*, 124 (2006) 174704(1-6).
  - 108 K. Balakrishnan, A. Datar, T. Naddo, J. Huang, R. Oitker, M. Yen, J. Zhao y L. Zang, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 7390-7398.
  - 109 H. Méndez, I. Thurzo y D.R.T. Zahn, *Physical Review B*, 75 (2007) 045321(1-14).
  - 110 K. Glöckler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Böhringer, R. Berndt y W.-D. Schneider, *Surface Science* 405 (1998) 1-20.
  - 111 R. Nowakowski, C. Seidel y H. Fuchs, *Surface Science* 562 (2004) 53-64.
  - 112 C. Seidel, A.H. Schäfer y H. Fuchs, *Surface Science* 459 (2000) 310-322.
  - 113 T. Soubiron, F. Vaurette, J.P. Nys, B. Grandidier, X. Wallart y D. Stiévenard, *Surface Science* 581 (2005) 178-188.
  - 114 D.R.T. Zahn, G.N. Gavrilá y G. Salvan, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 1161-1232.

- 
- 115 L.M. Rodríguez, J.E. Gayone, E.A. Sánchez, O. Grizzi, B. Blum, R.C. Salvarezza, L. Xi y W.M. Lau, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 7807-7813.
- 116 J.B. Gustafsson, E. Moons, S.M. Widstrand y L.S.O. Johansson, *Surface Science* 572 (2004) 32-42.
- 117 G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel, *Physical Review Letters*, 50 (1983) 120-123.
- 118 K. Takayanagi y Y. Tanishiro, *Physical Review B*, 34 (1986) 1034-1040.
- 119 Tesis de Licenciatura de Laura Serkovic Loli, "Estudio de la superficie de Si (111) 7×7 mediante microscopía de efecto túnel", Pontificia Universidad Católica del Perú, 2009.
- 120 R.S. Becker, J.A. Golovchenko, E.G. McRae, y B.S. Swartzentruber, *Physical Review Letters*, 55 (1985) 2028.
- 121 A.J. Ferguson y T.S. Jones, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 6891-6898.
- 122 F.S. Tautz, *Prog. Surface Science* 82 (2007) 479-520.
- 123 J. B. Gustafsson, H. M. Zhang y L. S. O. Johansson, *Physical Review B*, 75 (2007) 155414(1-17).
- 124 B. Krause, A. C. Dürr, F. Schreiber H. Dosch y O. H. Seeck, *Journal of Chemical Physics* 119 (2003) 3429-3434.
- 125 S.K.M. Henze, O. Bauer, T.-L. Lee, M. Sokolowski y F.S. Tautz, *Surface Science* 601 (2007) 1566-1573.
- 126 O. Guillermet, A. Glachant, J. Y. Hoarau, J. C. Mossoyan, y M. Mossoyan, *Surface Science* 548 (2004) 129-137.
- 127 J.C. Swarbrick, J. Ma, J.A. Theobald, N.S. Oxtoby, J.N. O'Shea, N.R. Champness, and P.H. Beton, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 12167-12174.
- 128 Ch. Zhao, Y. Zhang, R. Li, X. Li y J. Jiang, *The Journal of Organic Chemistry*, 72 (2007) 2402-2410.
- 129 F. Mugele, A. Rettenberger, J. Boneberg y P. Leiderer, *Surface Science* 377-379 (1997) 62-65.
- 130 J. Tersoff y D.R. Hamann, *Physical Review B*, 31 (1985) 805-813.
- 131 W.A. Hofer y J. Redinger, *Surface Science* 447 (2000) 51-61.
- 132 L.M. Rodríguez, J.E. Gayone, E.A. Sánchez, H. Ascolani, O. Grizzi, M. Sánchez, B. Blum, G. Benitez y R.C. Salvarezza, *Surface Science* 600 (2006) 2305-2316.
- 133 S. Duhm, A. Gerlach, I. Salzmann, B. Bröker, R.L. Johnson, F. Schreiber y N. Koch, *Organic Electronics* 9 (2008) 111-118.

- 
- 134 Y. Zou, L. Kilian, A. Schöll, Th. Schmidt, R. Fink y E. Umbach, *Surface Science* 600 (2006) 1240-1251.
- 135 T.U. Kampen, A. Das, S. Park, W. Hoyer y D.R.T. Zahn, *Appl. Surface Science* 234 (2004) 333-340.
- 136 A. Schöll, Y. Zou, D. Huebner, S.G. Urquhart, Th. Schmidt, R. Fink y E. Umbach, *Journal of Chemical Physics*, 123 (2005) 044509(1-15).
- 137 J. Tabaroski, P. Väterlein, H. Dietz, U. Zimmermann y E. Umbach, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 75 (1995) 129-147.
- 138 J.B. Gustafsson, E. Moons, S.M. Widstrand, M. Gurnett y L.S.O. Johansson, *Surface Science* 572 (2004) 32-42.
- 139 K. Hänel, S. Söhnchen, S. Lukas, G. Beernink, A. Birkner, T. Strunskus, G. Witte y Ch. Wöll, *Journal of Materials Research*, 19 (2004) 2049-2056.
- 140 M. Friedrich, G. Gavrilá, C. Himcinschi, T.U. Kampen, A. Yu Kobitski, H. Méndez, G. Savan, I. Cerrilló, J. Méndez, N. Nicoara, A.M. Baró y D.R.T. Zahn, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15 (2003) S2699-S2718.
- 141 G.N. Gavrilá, H. Mendez, T.U. Kampen, D.R.T. Zahn, D.V. Vyalikh y W.Braun, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 4657(1-3).
- 142 R.T. Weitz, K. Amsharov, U. Zschieschang, E. Barrena Villas, D.K. Goswami, M. Burghard, H. Dosch, M. Jansen, K. Kern y H. Klauk, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 4637-4645.
- 143 J. Lindhard, *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.* 28 (1954) 1.
- 144 P.M. Echenique, R.M. Nieminen, J.C. Ashley y R.H. Ritchie, *Physical Review A*, 33 (1986) 897.
- 145 E.A.Figueroa, E.D. Cantero, J.C. Eckardt, G.H. Lanstchner, J.E. Valdés y N.R. Arista, *Physical Review A*, 75 (2007) 010901(R).
- 146 E.D. Cantero, G.H. Lantschner, J.C. Eckardt, and N.R. Arista, *Physical Review A*, 80, 032904 (2009).
- 147 D. Semrad, *Physical Review A*, 33 (1986) 1646.
- 148 R. Golser y D. Semrad, *Physical Review Letters*, 66 (1991) 1831.
- 149 K. Eder, D. Semrad, P. Bauer, R. Gosler, P. Maier-Komor, F. Aumayr, M. Peñalba, A. Arnau, J.M. Ugalde y P.M. Echenique, *Physical Review Letters*, 79 (1997) 4112.
- 150 S.N. Markin, D. Primtzhofér and P. Bauer, *Physical Review Letters*, 103 (2009) 113201.

- 
- 151 C. Auth, A. Mertens, H. Winter, and A. Borisov, *Physical Review Letters*, 81 (1998) 4831.
- 152 M. Draxler, S.P. Chenakin, S.N. Markin, and P. Bauer, *Physical Review Letters* 95 (2005) 113201.
- 153 M. Boudjema, N.D'bichi, Y. Boudouma, A.C. Chami, B. Arezki, K. Khalal, C. Benazeth, P. Benoit-Cattin, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 164-165 (2000) 588-594.
- 154 J.M. Pruneda, D. Sánchez-Portal, A. Arnau, J.I. Juaristi, and E. Artacho, *Physical Review Letters*, 99 (2007) 235501.
- 155 W.H. Bragg and R. Kleeman, *Philosophical Magazine Series 6*, 10, (1905) 318.
- 156 G. Both, R. Krotz, K. Lohman and W. Neuwirth, *Physical Review A* 28 (1983) 3212.
- 157 N. Bohr, *Philosophical Magazine Series 6*, 25 (1913) 10-31.
- 158 N. Bohr, *Philosophical Magazine Series 6*, 30 (1915) 581-612.
- 159 H.A. Bethe, *Annalen der Physik*, 397 (1930) 325-400.
- 160 M. Born, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 38 (1926) 803-827.
- 161 F. Bloch, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 81 (1933) 363-376.
- 162 F. Bloch, *Annalen der Physik*, 408 (1933) 285-320.
- 163 E. Fermi y E. Teller, *Physical Review*, 72 (1947) 399-408.
- 164 T.L. Ferrell y R.H. Ritchie, *Physical Review B*, 16 (1977) 115-123.
- 165 J.C. Eckardt, *Comunicación privada* (2007).
- 166 A. Arnau, M.S. Gravielle, J.E. Miraglia y V.H. Ponce, *Physical Review A* 67 (2003) 062902.
- 167 J. Los y J.J.C. Geerling, *Physics Reports*, 190 (1990) 133.
- 168 R.S. Bhattacharya, W. Eckstein y H. Verbeek, *Surface Science* 93 (1980) 563.
- 169 H. Verbeek, W. Eckstein y R.S. Bhattacharya, *Surface Science* 95 (1980) 380.
- 170 F. Bonetto, M.A. Romero, E.A. García, R. Vidal, J. Ferrón y E.C. Goldberg, *Europhysics Letters*, 80 (2007) 53002(1-6).
- 171 H. Winter, C. Auth, T. Hecht y A. Mertens, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 157 (1999) 32-41.
- 172 C. Auth, A. Mertens, H. Winter, A.G. Borisov y V. Sidis, *Physical Review A*, 57 (1998) 351-361.
- 173 R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, B. Tilley, T. Aizawa y Y. Ishizawa, *Surface Science* 324 (1995) L349-L354.

- 
- 174 M.C. Torralba, C.M. Slutzky, E.A. García y E.C. Goldberg, *Physical Review B*, 63 (2001) 195411(1-10).
- 175 E.A. García, P.C. Bolcatto, M.C.G. Passeggi y E.C. Goldberg, *Physical Review B*, 59 (1998) 13370-13378.
- 176 J.O. Lugo, E.C. Goldberg, E.A. Sánchez y O. Grizzi, *Physical Review B*, 72 (2005) 035433.
- 177 Tesis Doctoral de Jorge Osmar Lugo, “Estudio teórico-experimental de los procesos de transferencia de carga en espectroscopía de iones sobre superficies metálicas y aislantes”, Universidad Nacional de Rosario, 2004.
- 178 Luuk Folkerts, “Charge exchange of multiply charged ions with metal surfaces”, Groningen, 1992.
- 179 C. Auth, T. Hecht, T. Igel y H. Winter, *Physical Review Letters*, 74 (1995) 5244.
- 180 F. Bonetto, R.A. Vidal, L.J. Cristina, J. Ferrón, M.A. Romero, E.A. García y E.C. Goldberg, Comunicación privada (2009).
- 181 C.Z. Wang, K.M. Ho y C.T. Chan, *Physical Review Letters*, 70 (1993) 611.
- 182 P.M. Echenique y F. Flores, *Physical Review B*, 35 (1987) 8249-8251.
- 183 H. Winter, C. Auth y A.G. Borisov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 115 (1996) 133-136.

## Agradecimientos

Antes que nada debo agradecer a Esteban Sánchez, mi director que fue quien hizo posible este doctorado. Me enseñó todo lo que sé de física experimental con mucha paciencia y buen humor. Realmente estoy contenta de haberlo tenido como jefe y como amigo.

También debo agradecer a todo el Grupo de Física de Superficies con quienes compartí muy buenos momentos: Leo, Mluz, Nono, Luis, Hugo, Pablo, Luciano, Gisela, Leonardo y Alvaro. Y a la gente del CAB que siempre me saludó con una sonrisa o me ayudó en algún momento importante: Néstor, Víctor Hugo, Hans, Gerardo, Oscar, Lucas, Carlos Ramos y al profe Garibotti, por las conversaciones siempre interesantes. No debo olvidarme de la gente extranjera: Vladimir, Hicham, Céline, Luca y Stefano por las largas horas de trabajo en el sincrotrón. Y a Jorge Valdés, Ricardo Vidal y Guille Zampieri por los comentarios hechos a mi tesis.

Las becas... agradezco inmensamente al Gobierno Argentino por darme la oportunidad de estudiar en su país y darme una formación de primera. Tanto la Agencia (que me permitió empezar el doctorado) como el Conicet (que me permitió terminarlo) financiaron mis estudios y espero algún día poder retribuirles el favor.

A mis padres, les agradezco el apoyo incondicional en estos cinco años que me encontré lejos. Los adoro con toda mi alma y espero que estén orgullosos de mí. A mis hermanos y mis abuelitas que me apoyaron siempre.

Finalmente, quiero agradecer a mis amigos barilochenses que se convirtieron en mi familia. Sin ellos esta etapa de mi vida no hubiese sido tan divertida como lo fue. A Carito, Yohana, Alejandro, Juan, Andresito, Mario, Misa, Fabricio, Juan David, Santiago, Rubén, Ana, Sebas, Pedro, Emilio y todos los demás que me acompañaron, me apoyaron, me aguantaron, me quisieron y me van a extrañar!



## Listado de publicaciones

1. L.N. Serkovic Loli, E.A. Sánchez, O. Grizzi y N.R. Arista, *Physical Review A* 81 (2010) 022902.
2. Laura N. Serkovic Loli, J. Esteban Gayone, M. Luz Martiarena, Esteban A. Sánchez, Oscar Grizzi y Vladimir A. Esaulov, *Acta Microscopica* por publicarse (2009).
3. Laura N. Serkovic Loli, J. Esteban Gayone, Esteban A. Sánchez, Oscar Grizzi, and Vladimir A. Esaulov, *Acta Microscopica* por publicarse (2009).
4. L.N. Serkovic Loli, H. Hamoudi, J.E. Gayone, M.L. Martiarena, E.A. Sánchez, O. Grizzi, L. Pasquali, S. Nannarone, B.P. Doyle, C. Dablemont y V.A. Esaulov, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 17866–17875.
5. L.N. Serkovic, E.A. Sánchez, J.E. Gayone, O. Grizzi y V.A. Esaulov, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 3849–3853.
6. L.N. Serkovic, E.A. Sánchez, O. Grizzi, J.C. Eckardt, G.H. Lantschner y N.R. Arista, *Physical Review A*, 76 (2007) 040901(R).
7. Laura N. Serkovic Loli, J. Esteban Gayone y Esteban A. Sánchez, “Flat aromatic molecules on inorganic surfaces”,  
<http://fisica.cab.cnea.gov.ar/Actualidades/20090828/20090828.html>, (2009).



## Listado de presentaciones a congresos

1. 10th Inter-American Congress on Electron Microscopy and 1st Congress of the Argentine Society of Microscopy, “Adsorption kinetics and thermal stability of EP-PTCDI films grown on Ag (111) studied by AFM, STM and DFT”, (2009).
2. V Encuentro de Física y Química de Superficies, “Crecimiento y estabilidad térmica de moléculas de EP-PTCDI sobre Ag (111)”, (2009).
3. 10th Inter-American Congress on Electron Microscopy and 1st Congress of the Argentine Society of Microscopy, “STM and AFM study of the adsorption of EP-PTCDI molecules on Si (111) 7×7”, (2009).
4. 11th European Conference on Organized Films, “Growth of EP-PTCDI films on Ag (111) studied by STM, UPS, XPS and NEXAFS”, (2008).
5. III Encuentro CAB sobre Superficies y Materiales Nanoestructurados, “Autoensamblado y estabilidad térmica de películas delgadas de EP-PTCDI sobre Ag (111) y Si (111)”, (2008).
6. Encuentro Científico Internacional Perú, “Adsorción de EP-PTCDI en superficies de Si (111) y Ag (111)”, (2008).
7. III Encuentro de Física y Química de Superficies, “Adsorción de EP-PTCDI en superficies de Si (111) y Ag (111)”, (2007).
8. Elementary Reactive Processes at surfaces, “Adsorption of EP-PTCDI on Si (111) and Ag (111) Surfaces”, (2007).

9. VII Encuentro CAB sobre Superficies y Materiales Nanoestructurados, “Adsorption of EP-PTCDI on Si(111) and Ag(111) Surfaces”, (2007).
10. IV Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, “Adsorption of EP-PTCDI on Si (111) and Ag (111) Surfaces”, (2007).
11. Encuentro Científico Internacional, “Pérdida de Energía y Fracción de Iones de Hidrógeno Transmitido en Láminas Delgadas de C y AlF<sub>3</sub>”, (2007).
12. V 13th International Conference on Solid Films and Surfaces, “Adsorption of EP-PTCDI on Si (111)7×7 surfaces”, (2006).
13. 13th International Conference on Solid Films and Surfaces, “Energy Loss and Ion Fraction for Hydrogen Transmitted through Thin C and AlF<sub>3</sub> Films”, (2006).
14. III Encuentro Sudamericano de Colisiones Inelásticas en la Materia, “Pérdida de Energía y Fracción de Iones de Hidrógeno Transmitido en Láminas Delgadas de Au, C y AlF<sub>3</sub>”, (2006).
15. 16th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions, “Stopping Power and final charge state fractions of keV protons traversing thin C and AlF<sub>3</sub> films”, (2006).
16. VI Encuentro CAB sobre Superficies y Materiales Nanoestructurados, “Frenamiento e Intercambio de Carga en la Transmisión de Protones en Láminas Delgadas”, (2006).

**Stopping power of fluorides and semiconductor organic films for low-velocity protons**L. N. Serkovic Loli,<sup>\*</sup> E. A. Sánchez, O. Grizzi, and N. R. Arista*Centro Atómico Bariloche—CNEA, Instituto Balseiro—UNCuyo, CONICET 8400 S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina*

(Received 16 November 2009; published 16 February 2010)

A combined experimental and theoretical study of the energy loss of protons in fluorides and organic films is presented. The measurements were performed in fresh  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{LiF}$ , and  $N,N'$ -bis(1-ethylpropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide (EP-PTCDI) evaporated *in situ* on self-supported C or Ag foils, covering the very low energy range from 25 keV down to 0.7 keV. The transmission method is used in combination with time-of-flight (TOF) spectrometry. In the case of fluorides with large band gap energies ( $\text{AlF}_3$  and  $\text{LiF}$ ), the experimental stopping power increases almost linearly with the mean projectile velocity showing a velocity threshold at about 0.1 a.u. These features are well reproduced by a model based on quantum scattering theory that takes into account the velocity distribution and the excitation of the active  $2p$  electrons in the  $F^-$  anions, and the properties of the electronic bands of the insulators. In the case of the semiconductor organic film with a lower gap, the experimental stopping power increases linearly with the mean projectile velocity without presenting a clear threshold. This trend is also reproduced by the proposed model.

DOI: [10.1103/PhysRevA.81.022902](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.81.022902)

PACS number(s): 34.50.Bw, 78.20.Bh

**I. INTRODUCTION**

The stopping of ions propagating through matter has been a subject of investigation over the last century [1,2]. The interest on the stopping power is based on many applications in materials science, radiation physics, and medical physics [3]. More recently, with the development of fast electronics, which require semiconductor devices produced by shallow ion implantation, its knowledge at low ion velocities and for different materials has become critical.

It has been very well established from the experimental and theoretical point of views that for low projectile velocities ( $<1$  a.u.), the main stopping mechanism in metals is due to the excitation of valence electrons. Modeling these electrons as a free electron gas, the calculated stopping power shows a well-known proportional dependence with ion velocity, observed also in experiments. For the case of noble metals (Au, Ag, and Cu) [4], where the density of states is formed by an intense and narrow band of  $d$  electrons located below the Fermi energy, and a weaker and broader band of  $s$  and  $p$  electron states filled up to the Fermi energy, the stopping power can be separated into two contributions: one corresponding to the free  $s$  and  $p$  electrons whose dependence on projectile velocity looks like jellium-type metals, and the other one corresponding to loosely bound  $d$  electrons that increases linearly but would start from a finite velocity threshold [5,6].

For the case of insulators, a linear behavior with a more discernible velocity threshold was observed experimentally in grazing scattering of protons from flat  $\text{LiF}$  surfaces [7] and in backscattering of protons from  $\text{LiF}$  films evaporated on Au substrates [8]. More recently, an unambiguous velocity threshold at about 0.1 a.u. was measured for protons transmitted through  $\text{AlF}_3$  thin films evaporated on self-supported C foils [9] and for proton, deuteron, and helium ions backscattered from  $\text{LiF}$  and  $\text{KCl}$  thin films [10].

From the theoretical point of view, there are few models that have been proposed to describe such behavior. Boudjema

*et al.* [11] presented a density functional theory (DFT) model following the binary collision approximation for the energy loss of light particles scattered by solid surfaces at low energy that includes the presence of the energy gap. This model shows a deviation from the velocity proportionality of the stopping power of Si and Ge for velocities below 0.3 a.u. Pruneda *et al.* [12] presented another model, also based on DFT calculations, that describes a velocity threshold of 0.2 a.u. for  $\text{LiF}$  which is still higher than the one observed experimentally ( $\sim 0.1$  a.u.), and a stopping power value which is half of the experimental one. In a previous work [9], we presented another model based on quantum scattering theory that takes into account the velocity distribution and the excitation of the active  $2p$  electrons in the  $F^-$  anions, and the properties of the electronic bands of the insulators. This model described the general trends and the measured velocity threshold of 0.1 a.u. of the proton stopping power on  $\text{AlF}_3$ .

In this work, we present new experimental data for the stopping power of very low velocity protons that traverse large band-gap inorganic insulating ( $\text{LiF}$ ,  $\text{AlF}_3$ ) and low band-gap organic semiconducting ( $N,N'$ -bis(1-ethylpropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide: EP-PTCDI –  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$ ) thin films evaporated on self-supported C and Ag films. The behavior of the experimental stopping powers as a function of proton velocity is discussed and compared with the predictions of our theoretical model [9] based on calculations of the momentum transfer cross sections for the electron-ion collisions using quantum scattering methods, which incorporates the energy gap of the insulators and the organic semiconductor materials, and the velocity distributions of their corresponding active electrons. We also compared the experimental stopping powers with a model for compounds that includes Bragg additivity's rule [13] and the core and bond approach [14].

**II. EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS****A. Experiment**

The measurements of the energy loss were performed by combining the transmission method with time-of-flight (TOF)

<sup>\*</sup>serkovic@cab.cnea.gov.ar

analysis through very thin layers of LiF, AlF<sub>3</sub>, or EP-PTCDI evaporated on self-supported carbon or silver foils under ultra-high-vacuum (UHV) conditions.

In the transmission method, we measure the particles that traverse a thin foil at a scattering angle of 0°. Within this experimental condition, the multiple scattering processes do not contribute to the measured spectra because strong interactions with the target nucleus will cause the particles to be emitted at larger angles, out of the detector acceptance. If we start with a very well collimated beam incoming at normal incidence with respect to the foil surface, the path length of the particle within the solid will be the thickness of the foil. So, the determination of the stopping power is simply the energy loss divided by the foil thickness. This method is much more straightforward than the one used in backscattering conditions [8,10] because it is not necessary to simulate the energy spectra obtained from multiple scattering collisions through unknown trajectories.

The TOF technique allows measurements of stopping powers with fluences as low as 10<sup>10</sup> ions/cm<sup>2</sup> per spectrum, thus producing only undetectable damage on the evaporated films. This was corroborated by the concordant results obtained on the same target at the beginning and at the end of the extended measurement series. The detail of the experimental method can be found in Ref. [9].

The C foils of nominally 4 μg/cm<sup>2</sup> thickness were bought from ACF Metals [15]. Its thickness was measured with a calibrated Autoprobe CP Atomic Force Microscope (AFM) from Park Scientific Instruments and by normalizing the energy loss results taken at 9 keV with the stopping power values obtained with the SRIM 2006 code [16]. The result was a thickness of 280 Å. Two Ag foils of different thicknesses were made by the technique of evaporation on a plastic backing, which is subsequently dissolved [17]. Thicknesses of 225 and 170 Å were measured by comparing the energy loss results for each foil with previous stopping power data obtained by Valdés *et al.* [4].

Fluorides and EP-PTCDI depositions were performed *in situ* from a Knudsen cell charged with LiF, AlF<sub>3</sub>, or EP-PTCDI on the C or Ag foils. The cell was carefully degassed and shuttered to avoid sample contamination. Pressures in the 10<sup>-9</sup> Torr range were kept throughout the evaporation and the measurements. The deposition speed and the evaporated mass were monitored by a quartz crystal balance of a known aperture (3 mm) placed on the sample holder. The quality of the AlF<sub>3</sub> film was checked with the AFM giving a uniform film with an rms roughness (root-mean-square deviation of the height histogram) of 7 Å for a 1-μm<sup>2</sup> area. To measure the thickness, the evaporation was performed on a flat substrate (rms < 3 Å) with a mask placed in front of it. The step height of the interface between the AlF<sub>3</sub> film and the substrate was then measured with the AFM giving an average value of the AlF<sub>3</sub> film thickness of 230 ± 50 Å. The error in the thickness determination was obtained from the statistical distribution of the height values measured in the interface. This allowed us to measure the density of the evaporated film (2.7 g/cm<sup>3</sup>), which is similar to that of the bulk material (3.1 g/cm<sup>3</sup>). The quality and thickness of the LiF film were also checked with the AFM, giving a uniform film with an rms roughness of 7 Å for a 1-μm<sup>2</sup> area, with a thickness of 275 ± 40 Å, and a film density of

1.9 g/cm<sup>3</sup>, somewhat lower than its bulk density (2.6 g/cm<sup>3</sup>). Finally, for the EP-PTCDI organic film, the AFM images showed that the molecules grow forming islands of different sizes that do not coalesce completely, therefore, leaving some very small parts of the substrate uncovered [18]. The quality of the films was checked with the AFM giving an rms roughness of 56 Å. The mean thickness for both evaporations over the C and Ag foils was measured with the crystal quartz balance giving a value of 210 Å and a film density of 1.5 g/cm<sup>3</sup>. The film density was also checked using the atomic mass of the molecule per volume of the unit cell obtained in a previous work [18,19] with a scanning tunneling microscope.

## B. Theory of stopping power for compounds

Bragg and Kleeman studied the energy loss of alpha particles in hydrocarbon gases to find out the stopping dependence on the atomic weight of the target [20]. From this work, in 1905 they proposed the Bragg additivity's rule [8] that states that the stopping of a compound may be estimated by the linear combination of the stopping cross sections of its individual elements:

$$S_{\text{Bragg}} = \sum_n c_n S_n, \quad (1)$$

where  $c_n$  and  $S_n$  are the number of atoms per molecule and the stopping cross section of the element  $n$ , respectively. The stopping cross section,  $S$ , is related to the stopping power,  $-dE/dx$ , by the equation  $S = -(1/N)dE/dx$ , where  $N$  is the atomic density of the target material.

Bragg additivity's rule is limited because the electronic energy loss in any material depends on the detailed orbital and excitation structure of the matter. Therefore, any difference between elemental materials and the same atoms in compounds will cause Bragg additivity's rule to become inaccurate. Also, the chemical bonding in the compounds may also alter the charge state of the ion, changing the strength of its interaction with the target medium. For projectile energies above the stopping power maximum, the Bragg rule works well; however, for lower energies, important deviations have been found. This is due to the fact that at lower energies, the stopping power is dominated by the valence electrons that are more sensitive to the chemical environment of the compound.

To mend these uncertainties, we use the core and bond (CAB) approach [20] that proposes to treat the problem by reducing each target atom into two parts: the core electrons which are unperturbed by the bonds in the compound and the bonding electrons. The unperturbed part follows Bragg's rule, and the electronic bonding part includes the chemical bonds of the compound for the stopping correction. The CAB approach has reproduced very well the stopping values for organic compounds such as ethylene and polystyrene [21], so we expect that it will also reproduce our results on EP-PTCDI. For this case, we have to add the chemical bonds between the different elements in the molecule which are 26 of C-C, 10 of C=C, 30 of C-H, 6 of C-N, and 4 of C=O.

In order to compute this model, we use Ziegler's SRIM 2006 code [22] that includes the CAB approach and follows Bragg additivity's rule by specifying the stoichiometry and the bonds within the compound. A limitation of the SRIM code

is that it only takes into account the bonds of light elements, especially for hydrocarbons, and it does not include any Li or Al bond; so for the fluorides, it will only calculate the stopping power following Bragg additivity's rule and will not include the CAB correction. Within this approximation, the energy gap for large band gap materials is not taken into account, so the threshold observed at very low projectile velocities is not reproduced. Therefore, different models have to be developed to account for this observation.

### C. Generalized model for low-velocity projectiles

Due to the zero exit angle of our experimental geometry, only electronic excitations will be taken into account in the theoretical analysis of the energy loss; strong interactions with the target nucleus will cause the particles to be emitted at larger angles, out of the detector acceptance. The electronic excitations are caused by the ion that passes through the material, disturbing the valence electrons.

The theoretical method has already been described in a recent work [9], where we have calculated the stopping power just considering the  $2p$   $F^-$  velocity distribution for the case of the fluorides. In this work, we have extended the calculations for different mean velocity values corresponding to the  $2s$  and  $2p$   $F^-$  velocity distribution in the case of fluorides, as well as for carbon and EP-PTCDI films. The model considers that the interaction of a moving ion with target electrons produces stopping forces which, for velocities  $v < v_0$  (with  $v_0 =$  Bohr velocity), may be expressed as

$$-\frac{dE}{dx} = Qv, \quad (2)$$

where  $Q$  is the value of the stopping coefficient. The energy loss expression of Eq. (2) contains a velocity-dependent stopping coefficient given by

$$Q = \frac{4\pi}{3}n \int_0^\infty v_e^4 \sigma_{tr}^*(v, v_e, U) \left[ \frac{-dF(v_e)}{dv_e} \right] dv_e, \quad (3)$$

where  $F(v_e)$  is the electron velocity distribution. In this model, the transport cross section has been modified in order to take into account a possible energy threshold  $U$  in the electronic excitations. For this purpose, we defined a *restricted* transport cross section  $\sigma_{tr}^*$  by

$$\begin{aligned} \sigma_{tr}^* &= \sigma_{tr}^*(v, v_r, U) \\ &= 2\pi \int_{\theta_{\min}(v, v_r, U)}^\pi |f(\theta)|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta, \end{aligned} \quad (4)$$

where we have introduced a minimum scattering angle  $\theta_{\min}$ , and  $f(\theta)$  is the scattering amplitude given by

$$f(\theta) = \frac{\hbar}{mv_r} \sum_l (2l + 1) e^{i\delta_l} \sin(\delta_l) P_l(\cos \theta). \quad (5)$$

Here  $v_r$  and  $\theta$  are the relative ion-electron velocity and the scattering angle in the center-of-mass (c.m.) system and  $\delta_l$  is the phase shift corresponding to the scattering of waves with angular momentum  $l$ .

In the case of materials with a finite energy gap  $U$ , we have to take into account only those processes that provide energy transfers  $\Delta E \geq U$ . The relation between  $\theta_{\min}$  and  $U$  may be

obtained by considering that a scattering angle  $\theta$  is associated with an energy transfer  $\Delta E$  in the laboratory system given by

$$\Delta E(\theta) = m v v_r (1 - \cos \theta). \quad (6)$$

Therefore, the minimum scattering angle  $\theta_{\min}$ , corresponding to energy transfers larger than  $U$ , is determined by the condition  $\Delta E(\theta_{\min}) = U$ , which yields  $\cos \theta_{\min} = 1 - U/m v v_r$ . The energy gaps for LiF, AlF<sub>3</sub>, and EP-PTCDI are 14, 10.8 [9], and  $\sim 2$  eV [18], respectively.

For the case of ionic compounds like AlF<sub>3</sub> and LiF, the valence band is formed by the  $2s$  and  $2p$  orbitals of the  $F^-$  anion. Taking into account the atomic-like character of these orbitals, the electron velocity distribution  $F(v_e)$  has been calculated using the method described by Ponce in Ref. [23] and using Clementi and Roetti's values from Ref. [24]. For the case of the EP-PTCDI organic molecule, we took into account the H  $1s$ , C  $2s$  and  $2p$ , N  $2p$ , and O  $2p$  electrons to determine the electron density ( $n = 0.047$  a.u.) and the electron velocity distribution.

For the phase shifts  $\delta_l$ , we have used two different approaches. One that considers the stopping medium as an homogeneous electron gas and calculates the values of  $\delta_l$  for each ion atomic number  $Z_1$  using the DFT [25]. Following this approximation, we used the tabulated results for the phase shifts obtained by Puska and Nieminen [25] using the  $r_s$  values of the different materials (1.446, 1.5, and 1.7 a.u. for AlF<sub>3</sub>, LiF, and EP-PTCDI, respectively). The second method to calculate the phase shifts consists of performing a numerical integration of the radial Schrödinger's equation within a nonlinear approach (NLA) described in Ref. [26], using different mean electron velocities representatives of the electron velocity distributions. The velocities used for AlF<sub>3</sub> and LiF were from 1.1 a.u. [the maximum in the velocity distribution  $F(v_e)$ ], up to 1.9 a.u. (the mean velocity of the  $F^-$  electrons). For the EP-PTCDI molecule, the velocities were between 1.2 a.u. [the mean velocity of  $F(v_e)$ ] and 1.6 a.u. [the quadratic mean velocity of  $F(v_e)$ ].

## III. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Fluoride films

The TOF spectra were measured for the direct beam, for the beam transmitted through the C self-supporting foils, and through the C foil with a layer of evaporated fluorides (LiF or AlF<sub>3</sub>). The projectile energies ranged from 0.7 to 28 keV. The TOF spectra were converted to energy distributions to allow the determination of their energy positions in order to evaluate the energy loss values. A set of spectra taken for 2.9-keV protons on LiF are shown in Fig. 1. Those obtained for AlF<sub>3</sub> can be seen in Fig. 1 of Ref. [9]. The energy spectra were fitted by simple Gaussian curves which accurately reproduced the peak energies, allowing a precise determination of the energy losses.

The measured energy losses as a function of the incoming energy for LiF are presented in Fig. 2 (energy loss results for AlF<sub>3</sub> are presented in Fig. 2 of Ref. [9]). The data were obtained in the following way: First, the energy loss on the substrate foil as a function of the primary incoming proton energy  $E_0$  was obtained, and the data were fitted with a polynomial curve; and second, the total energy loss (substrate foil + evaporated film)

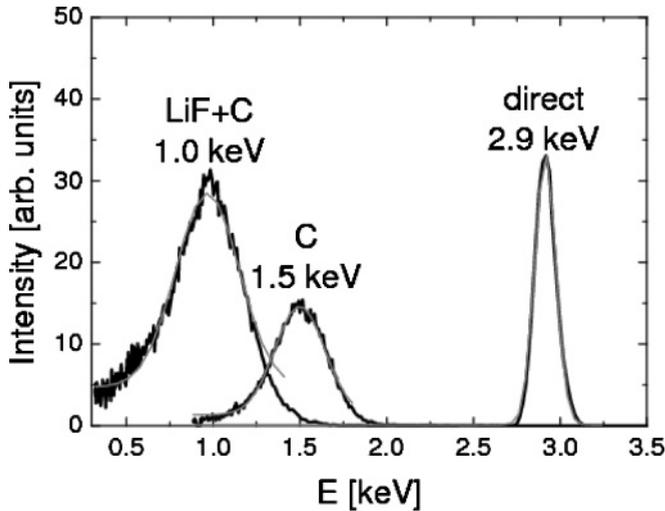


FIG. 1. Energy spectra for 2.9-keV protons passing through a carbon foil and through the carbon foil + evaporated LiF film. The energy spectrum for the corresponding direct beam is also shown.

was measured as a function of  $E_0$ , and the difference between these data and the polynomial fit provided the energy loss in the evaporated film. Each data set is then plotted versus the corresponding incoming proton energy in each layer ( $E_0$  for the substrate foil and for the substrate + evaporated foil, and  $E_1$  for the evaporated film alone).

The dependencies of the stopping power for LiF and for  $\text{AlF}_3$  as a function of the mean projectile velocity are shown in Fig. 3. The experimental method used in this work allowed us to extend the measurements of the stopping power on fluorides down to  $\sim 0.1$  a.u., showing a clear threshold around this velocity, and a linear dependence for higher velocities.

A comparison of the experimental data of  $\text{AlF}_3$  and LiF with our calculations using both phase shift methods is presented in Fig. 3 together with the semiempirical values from the SRIM

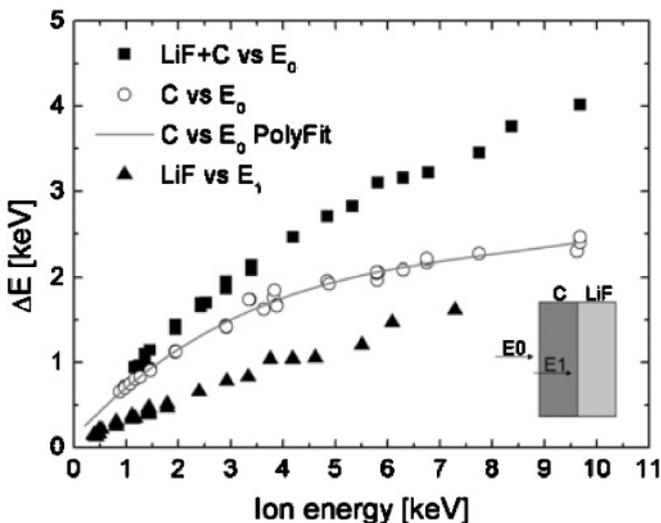


FIG. 2. Energy loss measured in C and C + LiF thin foils. The line corresponds to a polynomial fit of the energy loss in C. The energy loss for LiF has been obtained by subtracting the C polynomial fit from the C + LiF values.

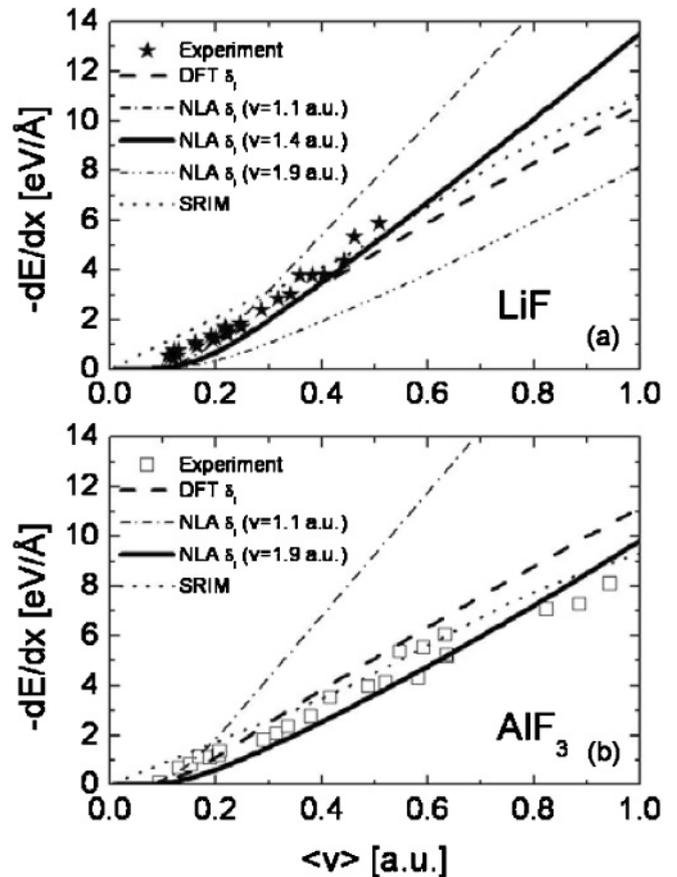


FIG. 3. Stopping power values for (a) LiF and (b)  $\text{AlF}_3$  measured as a function of the mean projectile velocity. The lines show the calculations of the stopping power using the phase shifts taken from the DFT model and from the NLA using the mean velocities indicated in each panel. The stopping power values obtained for compounds with the SRIM code are also shown.

code using the Bragg additivity's rule. The velocities used for the calculation of the atomic phase shifts ranged from 1.1 to 1.9 a.u., which correspond to the maximum of the velocity distribution  $F(v_e)$  and the mean velocity of the  $2s$  and  $2p$   $F^-$  electrons, respectively. The best agreements between the calculated and the experimental values for LiF and  $\text{AlF}_3$  were obtained for 1.4 and 1.9 a.u., respectively.

The comparison between the experimental and theoretical results shows a close agreement for the absolute values and the general behavior of the stopping power versus projectile velocity. Another important result is that the values of the velocity thresholds can be well reproduced by the present model. As expected, the SRIM results for fluorides with large energy band gaps do not account for the velocity threshold, but for higher velocities (above  $\sim 0.3$  a.u.), it does reproduce fairly well the stopping values for both fluorides.

In Fig. 4, we present the stopping cross sections per atom for LiF and  $\text{AlF}_3$  obtained from the experimental stopping power values using atomic densities of  $1.22$  and  $0.89 \times 10^{23}$  atoms/cm<sup>3</sup>, respectively. We have also included in Fig. 4 the stopping cross sections per atom obtained from Refs. [8] and [10] for the LiF case. For all these fluorides, the results are very similar, in agreement with the assumption that for

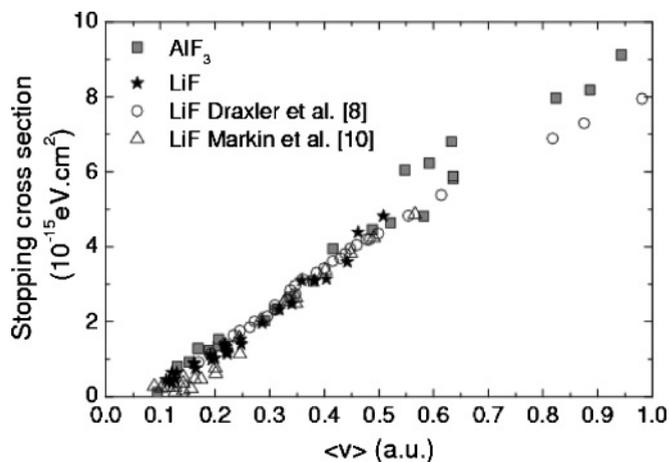


FIG. 4. Stopping cross sections per atom as a function of the mean projectile velocity are shown for LiF and  $\text{AlF}_3$  samples, together with LiF results from Refs. [8] and [10].

ionic insulators the behavior of the stopping at low energies is dominated by the  $2s$  and  $2p$  electrons [27] provided by the  $F^-$  anions.

### B. EP-PTCDI organic film

In the case of the organic compound, the TOF spectra were also measured for the direct beam, for the beam transmitted through the substrate self-supporting foils (C or Ag), and through the substrate foil with a layer of evaporated EP-PTCDI. The projectile energies ranged from 1 to 13 keV. The corresponding energy spectra obtained for 5.8-keV protons are shown in Fig. 5. The ones obtained for the direct beam, and the beam passing through the C foil look similar to those shown previously for the fluorides, but the energy spectrum obtained for the EP-PTCDI + C film presents two peaks: one centered at the energy corresponding to the C foil previous to the EP-PTCDI deposition, and the second one, much broader and centered at lower energies. The

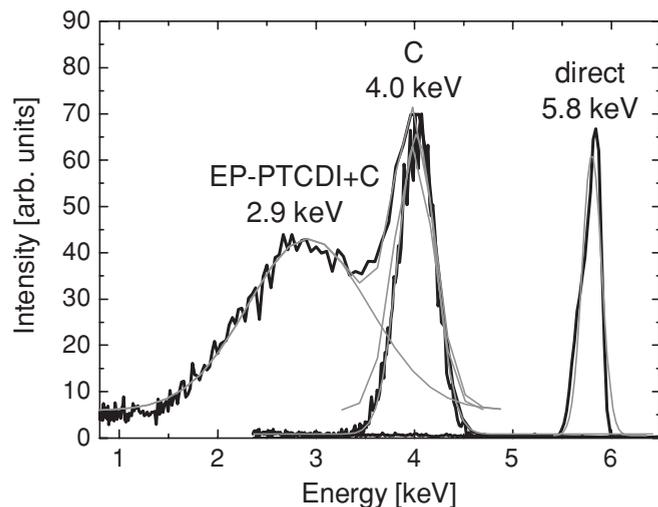


FIG. 5. Energy spectra for 5.8-keV protons passing through a carbon foil and through the carbon foil + EP-PTCDI film. The energy spectrum for the corresponding direct beam is also shown.

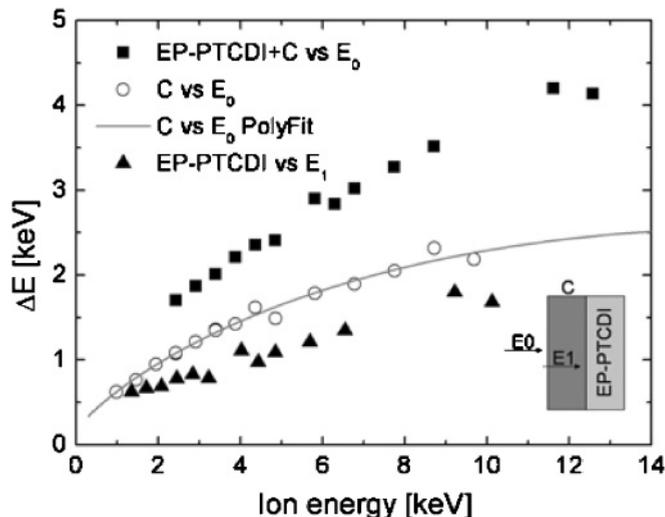


FIG. 6. Energy loss measured in C foil and C + EP-PTCDI thin film. The line corresponds to the polynomial fit of the energy loss in C. The energy loss for EP-PTCDI has been obtained by subtracting the C polynomial fit from the C + EP-PTCDI values.

first one corresponds to protons transmitted through part of the sample that was not covered by the molecules, and the second one to the rougher EP-PTCDI film, in agreement with the topographic measurements performed by the AFM [18]. The superposition of the peaks for lower proton energies did not allow the determination of the energy loss for incident proton energies ( $E_0$ ) lower than 1 keV, precluding the observation of an eventual threshold effect. The attempts to grow smoother EP-PTCDI films on different substrates like Ag foils and to vary the evaporation conditions were not successful.

The summary of the measured energy loss as a function of the incoming energy for EP-PTCDI on carbon is presented in Fig. 6. This data were obtained in the same way as for the LiF results.

Figure 7(a) shows the results of the experimental stopping power of C and of EP-PTCDI evaporated on C and Ag self-supporting thin foils versus the mean projectile velocity. The experimental results are also compared with the SRIM results obtained following the Bragg model and the CAB approximation. Both calculations performed by the SRIM code describe quite well the results for EP-PTCDI, giving just a small difference between the Bragg model and the CAB approach at  $\langle v \rangle = 0.6$  a.u. of about 1.5%, and an underestimation of the stopping power value of about 10%. For the case of C, the SRIM code also reproduces fairly well the experimental results overestimating the stopping power values just about 7%.

We also tested the results of our model with the semiconductor organic film that presents an energy band gap lower than the fluoride case. In Fig. 7(b), we show the calculations of the stopping power versus the mean projectile velocity performed using the two different approaches for the phase shift evaluation. For the phase shifts calculated by the integration of the radial Schrödinger's equation, we show the results obtained for 1.2 and 1.6 a.u. velocities which correspond to the mean velocity of  $F(v_e)$  and the quadratic mean velocity of  $F(v_e)$ , respectively. The last one gives the

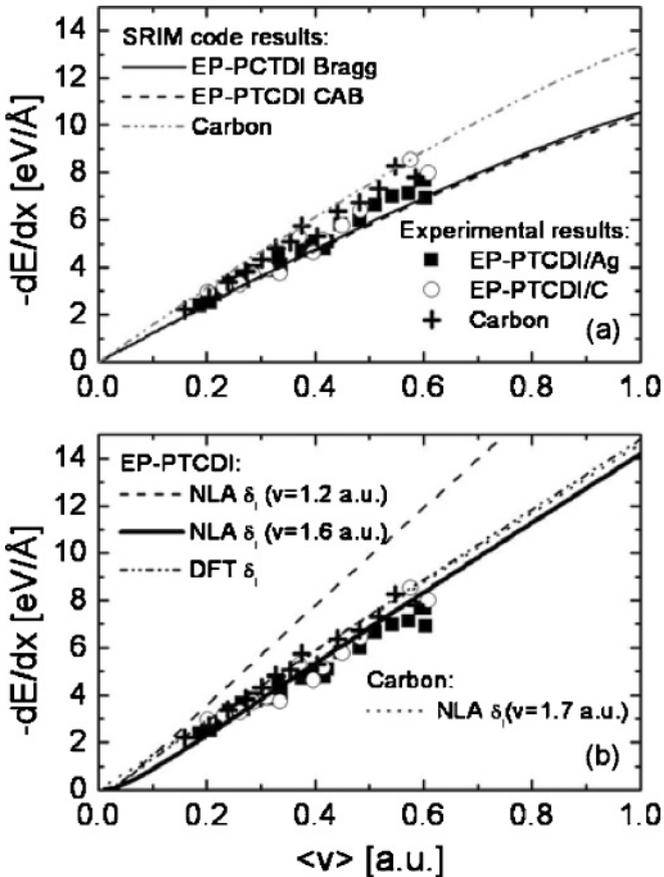


FIG. 7. Stopping power values for EP-PTCDI on Ag and C foils measured as a function of its mean projectile velocity compared with (a) the stopping power model for compounds (SRIM results) and (b) our model for different phase shifts. Experimental and theoretical results for C are also shown.

best agreement (less than 6% difference), predicting a velocity threshold of about 0.02 a.u. that could not be achieved with the experimental results because of the particular characteristics of the EP-PTCDI films (very large roughness with grains that do not completely coalesce) as explained in the Experimental

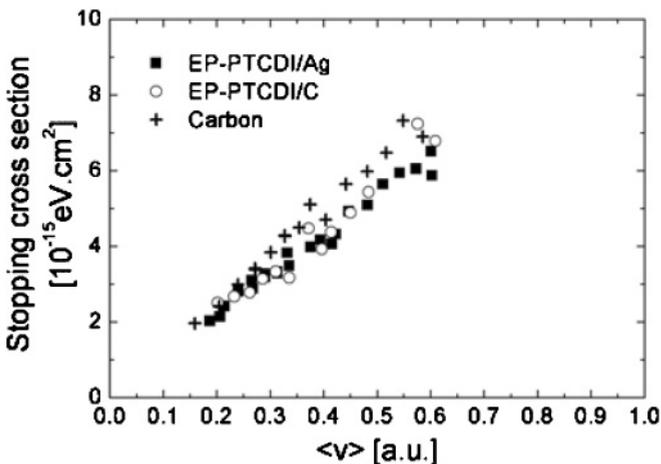


FIG. 8. Stopping cross sections per atom as a function of the mean projectile velocity for EP-PTCDI and C.

section. The calculation performed with the DFT phase shifts gave similar but slightly higher results.

The calculation for the stopping power of carbon was also performed, using  $r_s = 1.66$  a.u. and a velocity of 1.7 a.u. to calculate the atomic phase shifts in the NLA approximation. These results are compared with those obtained experimentally giving a very good agreement, better than with the SRIM code results.

For completeness, in Fig. 8, we also present the stopping cross sections per atom for EP-PTCDI and C calculated using atomic densities of  $1.18$  and  $1.13 \times 10^{23}$  atoms/cm<sup>3</sup>, respectively. Both stopping cross sections are similar, probably due to the high contribution of carbon atoms to the stopping power in the EP-PTCDI molecule.

#### IV. CONCLUSIONS

These stopping power measurements for low-velocity protons traversing LiF and AlF<sub>3</sub> thin films show a well-defined threshold at 0.1 a.u. and, from this value, an almost linear increase with the mean projectile velocity. For the EP-PTCDI organic molecules, the measurements follow a similar behavior, but we could not observe the predicted smaller velocity threshold (0.026 a.u.) because of the limitation of the minimum velocity achieved due to the particular morphology of the films.

The experimental results were compared with the results obtained with the SRIM code using Bragg additivity's rule and the core and bond approach to account for the compounds. The general behavior was reproduced for proton mean velocities higher than  $\sim 0.3$  a.u. for the fluorides and  $\sim 0.2$  a.u. for the organic molecules. No thresholds were obtained with this model.

To account for the velocity thresholds observed in materials with an energy gap in the local electronic density of states, we have developed a free parameter model that considers the excited valence electrons as free but with a restriction in the transport cross section that includes the minimum energy transfer due to the presence of the gap. This model has been previously used to reproduce the measured stopping power on AlF<sub>3</sub>, and here we have extended its application to describe the experimental results of AlF<sub>3</sub>, LiF, EP-PTCDI, and C. This model reproduces fairly well the general trends and the stopping power values in all the studied materials that include large band-gap insulators, low band-gap semiconductors, as well as carbon. The velocity threshold measured for the fluorides was also well reproduced by the model.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledges many stimulating discussions with Drs. G. H. Lantschner and J. C. Eckardt, and partial financial support from ANPCyT (PICT 2006 03-715 and PICT 903/07), CONICET (PIP N° 112-200801-00958), and Universidad Nacional de Cuyo (06-C317 and 06-C323).

- [1] J. Lindhard, K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd. **28**, 1 (1954).
- [2] T. L. Ferrell and R. H. Ritchie, Phys. Rev. B **16**, 115 (1977).
- [3] H. Paul, O. Geithner, and O. Jäkel, Nucl. Instrum. Methods B **256**, 561 (2007).
- [4] J. E. Valdés, J. C. Eckardt, G. H. Lantschner, and N. R. Arista, Phys. Rev. A **49**, 1083 (1994).
- [5] E. A. Figueroa, E. D. Cantero, J. C. Eckardt, G. H. Lantschner, J. E. Valdés, and N. R. Arista, Phys. Rev. A **75**, 010901(R) (2007).
- [6] E. D. Cantero, G. H. Lantschner, J. C. Eckardt, and N. R. Arista, Phys. Rev. A **80**, 032904 (2009).
- [7] C. Auth, A. Mertens, H. Winter, and A. Borisov, Phys. Rev. Lett. **81**, 4831 (1998).
- [8] M. Draxler, S. P. Chenakin, S. N. Markin, and P. Bauer, Phys. Rev. Lett. **95**, 113201 (2005).
- [9] L. N. Serkovic, E. A. Sánchez, O. Grizzi, J. C. Eckardt, G. H. Lantschner, and N. R. Arista, Phys. Rev. A **76**, 040901(R) (2007).
- [10] S. N. Markin, D. Primetzhofer, and P. Bauer, Phys. Rev. Lett. **103**, 113201 (2009).
- [11] M. Boudjema, N. D'bichi, Y. Boudouma, A. C. Chami, B. Arezki, K. Khalal, C. Benazeth, and P. Benoit-Cattin, Nucl. Instrum. Methods B **164-165**, 588 (2000).
- [12] J. M. Pruneda, D. Sánchez-Portal, A. Arnau, J. I. Juaristi, and E. Artacho, Phys. Rev. Lett. **99**, 235501 (2007).
- [13] W. H. Bragg and R. Kleeman, Philos. Mag. **10**, 318 (1905).
- [14] G. Both, R. Krotz, K. Lohmer, and W. Neuwirth, Phys. Rev. A **28**, 3212 (1983).
- [15] ACF Metals—Arizona Carbon Foil Co. Inc., 2239 East Kiendale Road, Tucson, Arizona 85719, USA.
- [16] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, Computer code SRIM 2006.02 (2006); <http://www.srim.org>.
- [17] A. Valenzuela and J. C. Eckardt, Rev. Sci. Instrum. **42**, 127 (1971).
- [18] L. N. Serkovic Loli, H. Hamoudi, J. E. Gayone, M. L. Martiarena, E. A. Sánchez, O. Grizzi, L. Pasquali, S. Nannarone, B. Doyle, C. Dablemont, Céline, and V. A. Esaulov, J. Phys. Chem. C **113**, 17866 (2009).
- [19] L. N. Serkovic Loli, E. A. Sánchez, J. E. Gayone, O. Grizzi, and V. A. Esaulov, Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 3849 (2009).
- [20] W. H. Bragg and R. Kleeman, Philos. Mag. **8**, 726 (1904).
- [21] J. F. Ziegler and J. M. Manoyan, Nucl. Instrum. Methods B **35**, 215 (1988).
- [22] J. F. Ziegler, Nucl. Instrum. Methods B **219-220**, 1027 (2004).
- [23] V. H. Ponce, At. Data Nucl. Data Tables **19**, 63 (1977).
- [24] E. Clementi and C. Roetti, At. Data Nucl. Data Tables **14**, 177 (1974).
- [25] M. J. Puska and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **27**, 6121 (1983).
- [26] N. R. Arista, Nucl. Instrum. Methods B **195**, 91 (2002).
- [27] A. Arnau, M. S. Gravielle, J. E. Miraglia, and V. H. Ponce, Phys. Rev. A **67**, 062902 (2003).

# ADSORPTION KINETICS AND THERMAL STABILITY OF EP-PTCDI FILMS GROWN ON Ag (111) STUDIED BY AFM, STM AND DFT

Laura N. Serkovic Loli<sup>1</sup>, J. Esteban Gayone<sup>1</sup>, M. Luz Martiarena<sup>1</sup>, Esteban A. Sánchez<sup>1</sup>, Oscar Grizzi<sup>1</sup>, and Vladimir A. Esaulov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro Atómico Bariloche, Instituto Balseiro, CNEA, UNCuyo, and CONICET, Av. E. Bustillo 9500, 8400 S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

<sup>2</sup> LCAM, CNRS -UMR Université Paris-Sud 8625, 91405 Orsay, France.

The adsorption and self-assembly of planar organic molecules to form thin and well ordered semiconducting layers on a variety of substrates is a subject of great activity in surface science [1,2]. It is interesting to study how the interaction of different functionalized perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide (PTCDI) molecules affect their order, the electronic properties and the interfacial chemistry on different substrates [3, 4].

In this work we studied the growth and desorption of *N,N'*-bis(1-ethylpropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide (EP-PTCDI) films on Ag(111) under ultra-high-vacuum conditions. Fig. 1 shows STM images corresponding to the adsorption process. The images for coverages less than 0.3 ML show that the interaction with the surface is weak enough to allow the mobility of the molecules towards step edges, where the self-assembly process begins (Fig. 1a). At this low coverage, we observe molecules with the PTCDI core lying flat over the substrate and oriented almost parallel to the Ag step borders which are aligned along silver's main surface directions. At higher exposures, but still less than one monolayer, islands start to develop away from the steps (Fig. 1b). The height profile measured for the first row of molecules and small islands formed next to a step, indicates an apparent height (the height given by the STM at constant current measurement mode) of 0.11-0.15 nm.

If we increase the coverage we reach a point where the Ag surface is fully covered with a self-assembled monolayer of EP-PTCDI molecules (Fig. 1c). By analysing several images we have seen that the PTCDI core still remain lying flat on the surface with a structure mainly described by the unit cell shown on Fig. 2b. If we continue to increase the exposure to 4 ML, we see 3D islands formed by few less ordered layers of EP-PTCDI, with an interlayer spacing of  $\sim 2.6$  Å.

For thicker films it was difficult to obtain good STM images, so we used an Atomic Force Microscope (AFM) working in air. In Fig. 1d we show a  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  AFM image obtained after growing an EP-PTCDI film of about 20 nm thick. It is clearly observed from these figures that 3D structures continue to be formed for thicker films. The topography of the surface is formed by islands of about 160 to 240 nm in diameter with a roughness of about 15 nm. We have also observed from the height profile analysis of the images, that there are small regions (some of them indicated by white arrows) where these structures do not completely coalesce.

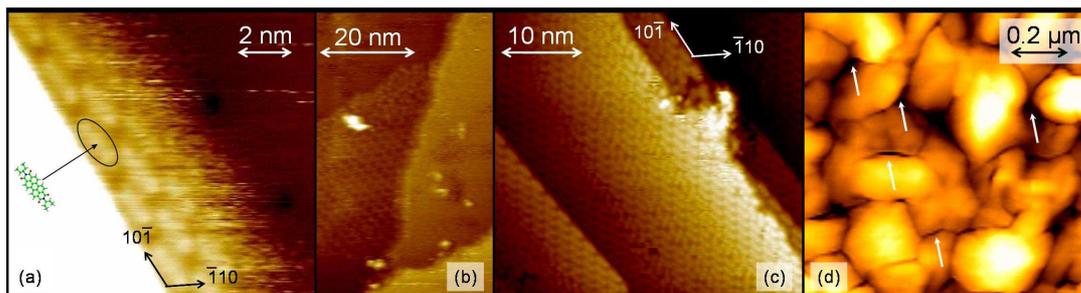
The geometrical arrangement for the isolated single EP-PTCDI molecule shown in Fig. 2a was obtained by Density Functional Theory (DFT) calculations (details will be given in a forthcoming paper). It can be observed that the molecule is no longer fully flat: both EP endgroups are rotated with respect to the PTCDI core plane and the core is slightly bended.

The top view of the optimized configuration of a monolayer arrangement of molecules adsorbed on Ag(111), and its partial charge density evaluated within an electronic band energy range between the Ag(111) Fermi energy and +3 eV, are shown in panels b and c of Fig. 2. The calculations show that the molecule remains entirely over the silver surface, the EP endgroups shift upwards and stay rotated with respect to the PTCDI core, which continues to be bended, and that no significant relaxation of Ag atoms occurs. These results are consistent with the structures observed in the STM images. Another interesting result from the present calculations is that the apparent height obtained as the difference between the height of PTCDI core isodensity curve (light gray) and the height of the isodensity curve for silver (dark gray), is lower than the real height between the PTCDI core and Ag surface atoms.

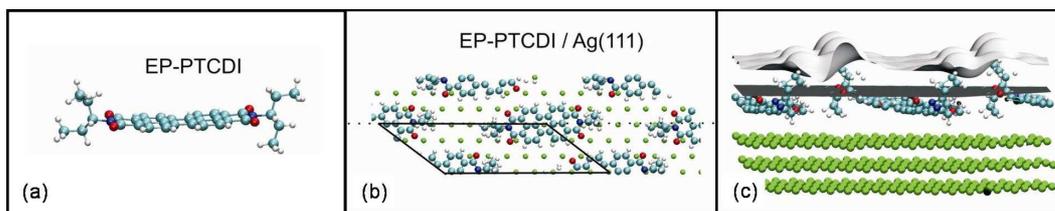
To study the desorption process of the multilayer grown at room temperature we took STM images for different annealing temperatures. The results obtained for a first annealing up to 210°C are shown in Fig. 3a and b. In panel a we can see that the multilayer has desorbed

leaving on a surface a small proportion with 3D islands (no higher than 3 ML height and 10 nm in diameter) and a monolayer of molecules with some kind of short length ordering. In panel **b** we can see that these molecules have smaller dimensions than the entire EP-PTCDI molecule indicating that the EP-PTCDI could have been dissociated.

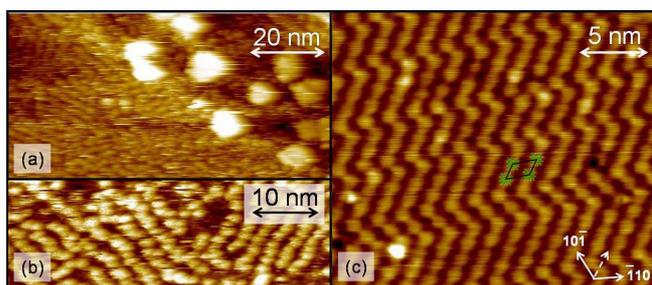
In Fig. 3c we present a STM image of the surface after a post-annealing to 400°C. This image shows that a monolayer of the smaller molecules remains in the surface leaving some regions with no apparent order, and large areas very well ordered forming a zigzag structure. A zoomed region of the ordered area shows that this structure is formed by small bright spots that have the dimensions of a perylene molecule, suggesting that they correspond to the perylene core of the EP-PTCDI molecule.



**Figure 1:** (a) STM image of a monoatomic Ag step where the EP-PTCDI molecules start to self assemble (+3V, 50pA). (b) STM image of an island formed with ordered molecules (+3V, 50pA). (c) STM image corresponding to the formation of a fully covered self assembled monolayer of the molecules (+2.5V, 50pA). (d) AFM image of a ~20nm thickness EP-PTCDI film. White arrows indicate some regions where the structures did not coalesced.



**Figure 2:** Results of DFT calculations. (a) Optimized geometrical configuration of an isolated single EP-PTCDI molecule; Top (b) and side (c) views of the optimized geometrical configuration of a monolayer of EP-PTCDI grown on Ag(111). Partial charge isodensity of EP-PTCDI/Ag(111) (light gray) and Ag(111) (dark gray). (Isovalues:  $2 \times 10^{-5}$  states/volume).



**Figure 3:** (a)-(b) STM images of an EP-PTCDI multilayer annealed at 210°C (upper and lower panels taken with (2V, 150pA) and (2.5V, 35pA), respectively). (c) STM image of an EP-PTCDI multilayer annealed at 400°C (2V, 50pA).

## References

- [1] F.S. Tautz, Prog. Surf. Sci. 82 (2007) 479-520.
- [2] D.R.T. Zahn, G.N. Gavrilu, and G. Salvan, Chem. Rev. 107 (2007) 1161-1232.
- [3] L.N. Serkovic, E.A. Sánchez, J.E. Gayone, O. Grizzi and V.A. Esaulov, Phys. Chem. Chem. Phys., 11 (2009) 3849-3853.
- [4] L.N. Serkovic Loli, et al., submitted to J. Phys. Chem. C, 2009.

## STM AND AFM STUDY OF THE ADSORPTION OF EP-PTCDI MOLECULES ON Si(111) 7×7

Laura N. Serkovic Loli<sup>1</sup>, J. Esteban Gayone<sup>1</sup>, Esteban A. Sánchez<sup>1</sup>, Oscar Grizzi<sup>1</sup>, and Vladimir A. Esaulov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro Atómico Bariloche, Instituto Balseiro, CNEA, UNCuyo, and CONICET, Av. E. Bustillo 9500, 8400 S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

<sup>2</sup> LCAM, CNRS -UMR Université Paris-Sud 8625, 91405 Orsay, France.

The growth of thin films of aromatic molecules on surfaces is encouraged by their potential applications in different electronic devices. To characterize the growing of these thin films, it is important to start studying the ordering of the first organic layers, where the arrangement of the molecules on the surface depends on the relative strength of the molecule–molecule and molecule–substrate interactions [1, 2].

In this work we studied the growth of N,N'-bis(1-ethylpropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide (EP-PTCDI) films on Si(111) 7×7 surfaces under ultra-high-vacuum conditions, from submonolayer coverages up to 20 nm thin films. (The sketch of this molecule is shown in Fig. 1a).

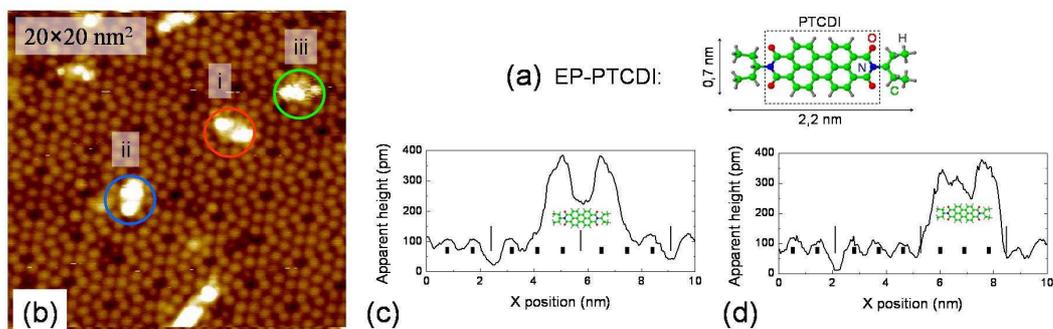
Figures 1 and 2 show STM images taken with 1V sample bias polarization (empty states) and 50 pA constant tunneling current, for coverages less than a monolayer, and for different sample temperatures. In Fig. 1 we present the results of deposition at room temperature of a very small amount of molecules. The image of panel **b** shows that they adsorb isolated from each other, without forming a molecular arrangement. This indicates that the molecule–substrate interaction is much stronger than the molecule-molecule interaction, compared to previous results observed in Ag(111) [3]. We can also distinguish three different adsorption sites: i) on-top of a center hole with the longer molecular axis aligned with the nearest center holes ii) between two center holes with its axis aligned between them, and iii) within the triangle formed by the three closest center holes. There is no sign of preferential adsorption on silicon step edges or defects.

We can also see that the shape of the molecules look different for each adsorption site. For example, those on-top of a center hole show two bright spots, but those placed aligned between two center holes, show four bright spots. These differences are clearly seen in figures 1c and 1d where the height profiles taken along the center holes line for i) and ii) adsorption sites are shown together with the EP-PTCDI molecule sketch and the position of the top most Si atoms. In Fig. 1c the height profile is symmetric and presents two maxima placed close to the Si atoms and to the EP- endgroup positions. These spots can be due to the presence of the endgroups that are placed at the end of the molecule out of the PTCDI core plane [4], or to the presence of the Si dangling bonds that concentrate charge density over the molecule as has been proposed for PTCDI on Si(100) [1]. Another result is that the positions of the PTCDI oxygen atoms are very close to the Si ones, indicating a possible C-O-Si bonding as has been observed for PTCDI on Si(111) [5].

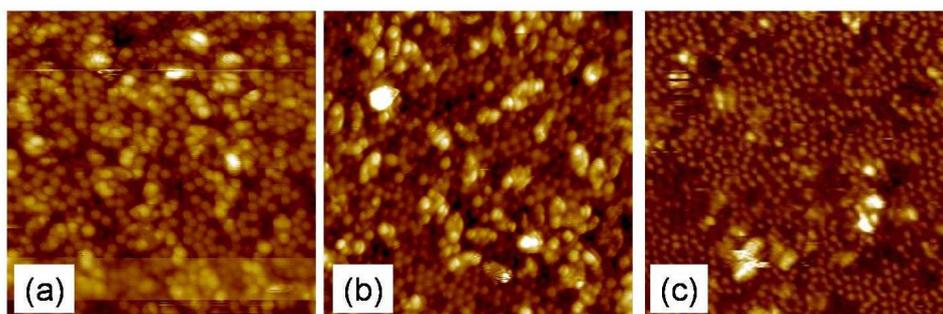
On the other hand, the height profile of Fig. 1d is not symmetric, presenting three maxima mainly located over the Si atom positions. In this case the matching between the positions of oxygen and Si atoms is not so good if the molecule is centered between the center holes. The molecule could have been shifted toward one of the center holes producing an asymmetric form. It is not evident from the images if the bright spots come from the EP- endgroups, from the Si atoms registered by the presence of the molecule, or by a combination of both. A calculation of the partial charge density of states of the system would be necessary to elucidate this point.

In figure 2 we present results of the deposition performed for higher coverages, but still less than a monolayer, and at different substrate temperatures. Panels **a** and **b** show molecules deposited with the substrate kept at room temperature and 150 °C, respectively. We observe no molecular arrangement under these experimental conditions. Annealing of the submonolayer interface at 500°C, results in no molecular order and the dissociation of the EP-PTCDI molecules. Smaller size molecules remains at surface, as indicated by Fig. 2c.

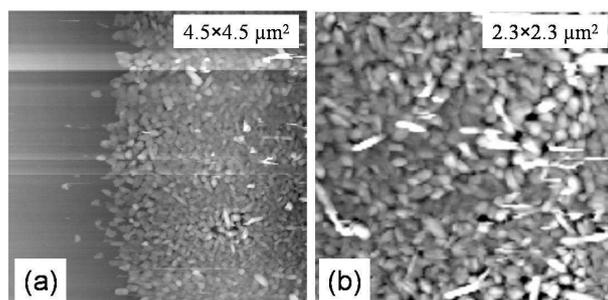
For very high coverages, (thin film formation) the acquisition of STM images was not possible, presumably because of the formation of an insulating film as it was observed for the case of absorption on Ag(111) [4]. To observe the topography of the film we have used AFM which allows to measure semiconductor as well as insulator surfaces. Figure 3 shows two AFM images of a 20 nm EP-PTCDI thin film grown on a silicon crystal. We observe that the molecule grows forming 3D islands that do not completely coalesce. The attempts to get information of molecular order on-top of the islands failed with the AFM.



**Figure 1:** (a) Sketch diagram of the EP-PTCDI molecule. Height profiles of the molecule adsorbed. (b) STM image of isolated EP-PTCDI molecules adsorbed on Si (111) 7×7. (c) on-top a center hole and (d) between two consecutive center holes indicated by vertical lines.



**Figure 2:** 25×25 nm<sup>2</sup> STM images of medium dose ( $\leq 1$  ML) EP-PTCDI adsorption performed (a) at room temperature (RT), (b) on the substrate at 150 °C, and (c) after the post annealing at 500 °C of the molecules adsorbed at RT.



**Figure 3:** AFM images of 20 nm EP-PTCDI thin film grown on a silicon sample.

## References

- [1] T. Soubiron, F. Vaurette, J.P. Nys, B. Grandidier, X. Wallart, D. Stiévenard, Surf. Sci. 581 (2005) 178-188.
- [2] J.B. Gustafsson, E. Moons, S.M. Widstrand, L.S.O. Johansson, Surf. Sci. 572 (2004) 32-42.
- [3] L.N. Serkovic, E.A. Sánchez, J.E. Gayone, O. Grizzi and V.A. Esaulov, Phys. Chem. Chem. Phys., 11 (2009) 3849-3853.
- [4] L.N. Serkovic Loli, et al., submitted to J. Phys. Chem. C, 2009
- [5] E. Umbach, Prog. Surf. Sci. 35 (1991) 113-127.

Growth of *N,N'*-Bis(1-ethylpropyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide Films on Ag (111)

Laura N. Serkovic Loli,<sup>†</sup> Hicham Hamoudi,<sup>‡</sup> J. Esteban Gayone,<sup>†</sup> M. Luz Martiarena,<sup>†</sup> Esteban A. Sánchez,<sup>\*,†</sup> Oscar Grizzi,<sup>†</sup> Luca Pasquali,<sup>§,||</sup> Stefano Nannarone,<sup>§,||</sup> Bryan P. Doyle,<sup>⊥,||</sup> Céline Dablemont,<sup>‡</sup> and Vladimir A. Esaulov<sup>‡</sup>

Centro Atómico Bariloche-Instituto Balseiro-CNEA-UNCuyo-CONICET, 8400 S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina, Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, CNRS-UMR 8625 Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France, Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università di Modena e Reggio Emilia, 41100 Modena, Italy, CNR-INFM Lab. TASC, s.s. 14 km 163.5 in Area Science Park, 34012 Basovizza, Italy

Received: June 2, 2009; Revised Manuscript Received: August 14, 2009

We have studied the self-assembly characteristics, the electronic structure, and the thermal stability of thin *N,N'*-bis(1-ethylpropyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide (EP-PTCDI) films grown on Ag (111) by a broad set of surface science analysis techniques. The deposition of single molecules to the formation of very thin films performed at room temperature under ultrahigh-vacuum (UHV) conditions was followed by atomic force microscopy (AFM), scanning tunneling microscopy (STM), ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS), X-ray photoemission spectroscopy (XPS), and near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS), and was modeled by density functional theory (DFT) calculations. STM pictures show that substrate step edges are the starting point for molecule adsorption, which is followed by formation of islands and eventually a monolayer. The monolayer is composed of large domains with ordered molecules with their perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide (PTCDI) core lying almost parallel to the surface. For further exposure, multilayer stacked domains are formed. For thicker films molecular order could not be established. Upon heating it is found that the multilayer is stable up to 150 °C where a rapid desorption takes place, followed by the dissociation of the molecules, leaving an ordered monolayer of presumably perylene core type molecules.

## 1. Introduction

Planar organic molecules have been adsorbed and self-assembled on a variety of substrates such as noble metals, transition metals with incomplete d-shells, and semiconductors. The goal of such studies is the formation of thin and well-ordered semiconducting layers. They give the possibility of controlling molecular deposition in order to generate specific supramolecular surface assemblies.<sup>1</sup> They also present increasing applications in gas sensors,<sup>2</sup> photocatalysis,<sup>3</sup> or optoelectronic devices like light-emitting diodes,<sup>4,5</sup> transistors,<sup>6</sup> and solar cells.<sup>7–9</sup> The necessity of creating new semiconductor layers with different electronic properties, unlike the well-known p-type semiconductor PTCDI (3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride),<sup>10</sup> has encouraged detailed research on new and larger molecules tailored with specific functionalities. In this way, functionalized PTCDI (perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide) derivative molecules have been shown to be very good candidates for production of n-type semiconductor thin films<sup>11,12</sup> with the possibility of constructing different optoelectronic devices.<sup>8,13–16</sup> However, critical design parameters in electronic devices,<sup>14,17</sup> i.e., order, anisotropic properties, and thermal stability of the layers, can be impaired or changed because the interactions among those molecules and between them and the

substrate have a high degree of complexity.<sup>18–20</sup> Therefore more detailed investigations of differently functionalized molecules, such as PTCDI, are necessary to obtain information on their electronic and crystallographic properties by using different complementary analysis techniques.

In a previous work<sup>21</sup> we started to study the growth of *N,N'*-bis(1-ethylpropyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide (EP-PTCDI) films, under ultrahigh-vacuum (UHV) conditions, by scanning tunneling microscopy (STM) and time of flight-direct recoil spectroscopy (TOF-DRS). Our interest in this molecule stems from some experiments where its use for molecular electronic applications<sup>14,22</sup> was proposed, but the characteristics of layer formation were unknown. In particular it was interesting to find out how the EP (ethylpropyl) end groups might affect order, taking into account that the mobility of the molecules on the surface and the lateral intermolecular interaction can be reduced by the presence of the end groups as it was observed for DiMethyl-PTCDI (DiMe-PTCDI) molecules.<sup>17,18</sup>

In this paper we report experiments and calculations involving several complementary techniques to provide an overview of the film characteristics during growth and desorption processes. Information relevant to the molecular order and details of the electronic structure at different stages of the multilayer growth and thermal desorption have been provided by STM measurements and ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) gives indications on composition and chemical effects. Near edge X-ray adsorption fine structure (NEXAFS) is used to study order in the film. Density functional theory (DFT) calculations allow the study of the

\* To whom correspondence should be addressed. Phone: +54 2944 445234. Fax: +54 2944 445299. E-mail: esanchez@cab.cnea.gov.ar.

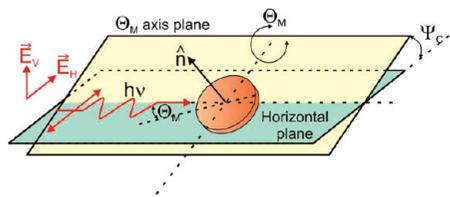
<sup>†</sup> CAB-IB-CNEA-UNCuyo-CONICET.

<sup>‡</sup> CNRS-UMR 8625 Université Paris-Sud 8625.

<sup>§</sup> Università di Modena e Reggio Emilia.

<sup>||</sup> CNR-INFM Lab. TASC.

<sup>⊥</sup> Current address: Department of Physics, University of Johannesburg, P.O. Box 524, Auckland Park 2006, South Africa.



**Figure 1.** NEXAFS experimental geometry. The electric field vector of the elliptically polarized X-rays has two components  $\vec{E}_H$  (major) and  $\vec{E}_V$ .  $\Theta_M$  is the incidence angle of the light with respect to the sample surface plane;  $\Psi_C$  is the sample rotational angle around the beam axis; and  $\hat{n}$  is the surface normal.

geometrical configuration and the electronic properties of a single molecule in vacuum and of the monolayer adsorbed on the surface.

In this work we chose the Ag (111) substrate, because its interaction with the adsorbate is not so strong, as in the case of silicon<sup>23,24</sup> where no order has been found in the first monolayer even at high substrate temperatures, and it allows the formation of self-assembled monolayers as has been observed in the case of PTCDA,<sup>9,25–28</sup> PTCDI, and a few other simple PTCDI derivatives.<sup>19,20,17,29</sup>

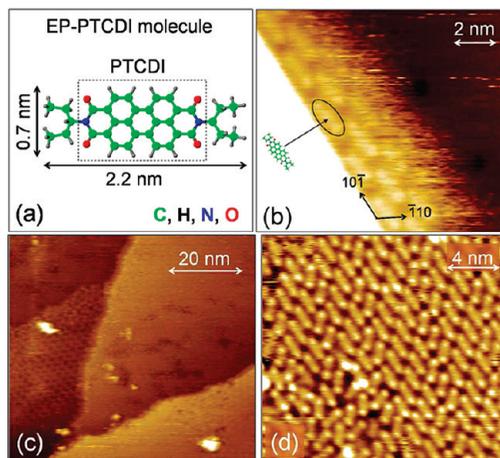
The stability of the organic layers up to temperatures higher than room temperature is essential for electronic applications where the temperature range preferred for device fabrication is from 50 to 150 °C. However, there are few systematic studies performed on such systems, and they usually correspond to temperatures well below desorption.<sup>14,17,19,28</sup> Therefore, here besides measurements on adsorption at room temperature we also performed measurements for desorption in the range of 20 to 450 °C.

## 2. Experimental and Theoretical Method

**2.1. Experiment.** The XPS, UPS, and NEXAFS measurements were performed at the BEAR bending magnet beamline<sup>30</sup> at the Elettra synchrotron in Trieste (Italy). The AFM and STM measurements and DFT calculations were performed at the Centro Atómico Bariloche (Argentina). In the following we briefly describe the setups.

Photoemission measurements were carried out for the substrate (Ag 3d) and overlayer (C 1s, O 1s, and N 1s) core levels and for the valence band. Experiments were performed at normal emission, at 45° of p-polarized light incidence angle, and with a hemispherical deflection analyzer (66 mm mean radius) driven at constant pass energy, with 300 meV electron energy resolution. The valence band was measured with a photon energy of 30 eV. Concerning the core levels, the photon energy ( $h\nu = 450$  eV for Ag 3d,  $h\nu = 385$  eV for C 1s,  $h\nu = 600$  eV for O 1s, and  $h\nu = 450$  eV for N 1s) was chosen in order to measure the photoelectron peaks of the different core levels approximately at kinetic energies  $\leq 100$  eV. Such a condition was pursued in order to maximize the surface sensitivity, measuring photoelectrons with kinetic energies corresponding to the minimum of the inelastic mean free path ( $\Lambda \approx 0.6$  nm).<sup>31,32</sup> Moreover, the use of lower photon energies with respect to the Al and Mg K $\alpha$  lines routinely available in conventional laboratory XPS sources results in a higher photoabsorption cross section<sup>33</sup> for the different core levels of interest.

The NEXAFS at the C 1s edge was measured by using the experimental geometry shown in Figure 1. To measure linear dichroism effects, the incidence angle of the light with respect to the sample surface plane ( $\Theta_M$ ) was kept fixed at 10°, and the sample was then rotated around the beam axis by an angle  $\Psi_C$ , from  $\Psi_C = 0^\circ$  (s-scattering condition) to 90° (p-scattering



**Figure 2.** Adsorption of EP-PTCDI molecules for a submonolayer coverage. (a) Sketch of a single molecule. (b) STM image of a monatomic Ag step where the molecules start to self-assemble. Panels c and d show the formation of islands with ordered molecule domains. The images were acquired with +3 V sample polarization bias voltage and 50 pA tunneling current.

condition). This guarantees that the illuminated area remains virtually unchanged for different  $\Psi_C$  angles, and that the incidence angle is unchanged. The synchrotron beam was elliptically polarized with its major electric field component oriented in the horizontal direction H, giving a polarization factor  $P = |\vec{E}_V|^2 / (|\vec{E}_V|^2 + |\vec{E}_H|^2)$  of 0.29–0.33, or equivalently, an ellipticity  $\varepsilon = |\vec{E}_V|^2 / |\vec{E}_H|^2$  of 0.4–0.5. These values were chosen as a good compromise to distinguish dichroism effects without reducing the beam flux. Measurements were carried out by acquiring the drain current from the sample (total yield mode). Photon energy resolution was set at 0.1 eV. To take into account the incident flux decay and the beam fluctuation and to correct for its dependence on wavelength (source plus optics transmission), the absorption spectra were first normalized to the current drained by a gold mesh (flux monitor) and to a reference absorption spectrum taken under the same experimental conditions and energy range on a carbon free Ag (111) surface. After that, the spectra were normalized in order that they coincide for photon energies far below and far above the edge region. This is equivalent to normalizing the signal to the number of sampled C atoms. Characteristic features of the flux monitor signals were used for the alignment of the energy scales of the spectra. Reproducibility was tested by taking multiple scans. All measurements were performed at room temperature.

In Bariloche the measurements were carried out on a setup with a variable temperature STM and a low energy electron diffraction (LEED) system (both from Omicron Nanotechnology). The AFM images were taken by an Autoprobe CP from Park Scientific Instruments working in air.

The Ag (111) sample was obtained from MaTecK GmbH<sup>34</sup> as a single crystal disk (10 mm diameter, 2 mm thick, hat shape with a hole for a thermocouple) of 99.999% purity, oriented to within  $<0.4^\circ$ . The surface was cleaned in the ultrahigh vacuum chamber by cycles of Ar sputtering and annealing to 450 °C. The surface initial condition was checked by LEED and STM in Bariloche and by XPS at Elettra.

The organic molecule *N,N'*-bis(1-ethylpropyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide (EP-PTCDI, also named as 2,9-di(pent-3-yl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10-tetrone, Catalogue No. ST 1/23) was synthesized and provided by Sensient Imaging Technologies GmbH<sup>35</sup> as a red powder. A sketch of the molecule is shown in Figure 2a.

The adsorption of EP-PTCDI molecules was carried out by evaporating the molecules from a thoroughly degassed Knudsen cell. During the whole evaporation process the pressure was kept below  $10^{-9}$  Torr.

**2.2. Theory.** We have carried out DFT calculations within the slab-supercell approach<sup>36</sup> by using the ab initio total energy and molecular dynamics program VASP (Vienna ab initio simulation program).<sup>37</sup> The one-electron Kohn–Sham orbitals are developed by using a plane-wave basis set, while electron–ion interactions are described through the ultrasoft pseudopotentials (USSPs).<sup>38,39</sup> Exchange and correlation (XC) is described within the generalized gradient approximation (GGA) introduced by Perdew and Wang (PW91).<sup>40</sup> The sampling of the Brillouin zone is carried out according to the Monkhorst–Pack method.<sup>41</sup> Electron smearing,  $\sigma$ , was introduced following the Methfessel–Paxton technique<sup>42</sup> with  $\sigma = 0.2$  eV and all the energies are extrapolated to 0 K. The cutoff energy was 350 eV and the calculations were spin restricted. To obtain the single molecule geometrical parameters we performed a full atoms coordinates relaxation in a unit cell of  $3.10 \times 2.20$  nm<sup>2</sup> and a vacuum layer with thickness of 2.90 nm using a  $1 \times 1 \times 1$  *k*-point mesh.

The monolayer of EP-PTCDI molecules adsorbed onto a Ag (111) surface was described considering a unit cell with lattice parameters  $a_1 = (2.65, 0.0, 0.0)$  nm and  $a_2 = (-1.03, 0.76, 0.0)$  nm, using a  $3 \times 3 \times 1$  *k*-point mesh. The vacuum layer region between consecutive slabs is  $\sim 4.24$  nm, thick enough to ensure negligible interactions between periodic images normal to the surface when we include the molecule. The choice of  $a_1$  and  $a_2$  is justified in the next section. The theoretical lattice constant obtained for the Ag single crystal by using a  $15 \times 15 \times 15$  *k*-point mesh was  $a_{\text{calc}} = 0.4171$  nm, in good agreement with the experimental value,  $a_{\text{exp}} = 0.4078$  nm. No significant relaxation of the interlayer distance with respect to the Ag bulk value was observed.

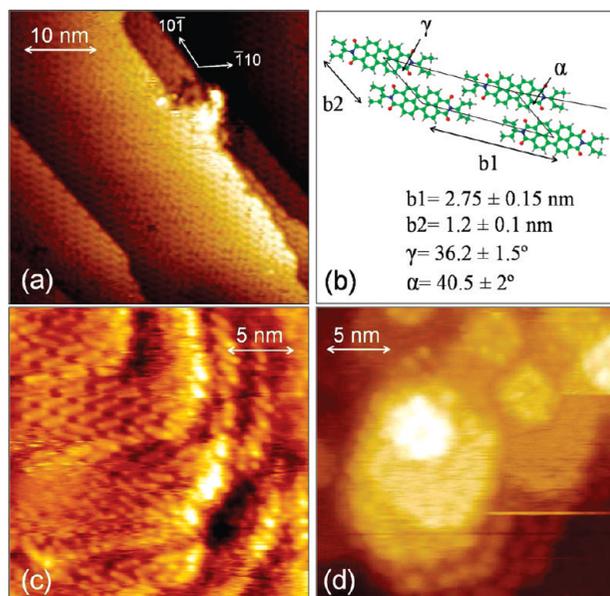
### 3. Results and Discussion

**3.1. EP-PTCDI Adsorption. 3.1.1. STM Measurements and Theoretical Modeling. Monolayer Growth.** Panels b–d of Figure 2 show STM images corresponding to the first steps of the adsorption. The images in the submonolayer regime (less than 0.3 ML) show that the self-assembly process begins on step edges which are aligned along the silver  $[10\bar{1}]$  or  $[\bar{1}10]$  main surface directions. At this low coverage, the PTCDI core of the molecules is found to lie flat over the substrate and is oriented almost parallel to these directions. Under the optimized STM experimental conditions necessary to get good molecular resolution, i.e., high bias voltages (+2 to +4 V) and very low tunnel currents ( $\sim 50$  pA), the Ag substrate atoms cannot be seen because the tip is far from the Ag atoms. This precludes the determination of the adsorption site of the organic molecules with respect to the substrate atom position.

At higher exposures, but still less than one monolayer, islands start to develop away from the steps. In panel d of Figure 2 we can see the beginning of the self-assembly process by zooming part of the island shown on Figure 2c. Other derivative PTCDI molecules with shorter alkane end groups (DiMe-PBDCI) grown on Ag (111) display such a behavior.<sup>18</sup>

The height profile measured for the first row of molecules and for small islands formed next to a step indicates an apparent height (the height given by the STM at constant current measurement mode) of 0.11–0.15 nm, lower than the monatomic step height of Ag (111) (0.239 nm).

If we increase the exposure the EP-PTCDI molecules form a self-assembled monolayer with the Ag surface fully covered.



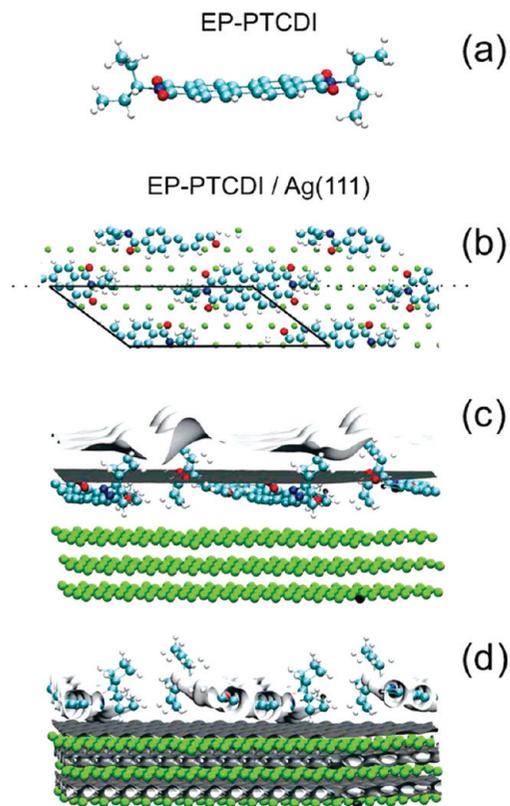
**Figure 3.** STM images corresponding to the formation of (a) a fully covered self-assembled monolayer of EP-PTCDI molecules (+2.5 V; 50 pA) and (c, d) the growth of 3D islands for much higher exposures, about 4 ML (+3 V; 50 pA). Panel b shows the unit cell structure obtained for the monolayer.

Figure 3a shows a STM image of the ordered monolayer. By analyzing several images at this coverage we have seen that the molecules still remain with the PTCDI core lying flat on the surface with a structure mainly described by the unit cell shown in panel b of Figure 3.

The adsorption kinetics starting with single molecule adsorption to the formation of several layers was studied in a previous work<sup>21</sup> by TOF-DRS. In these measurements we observed that the growth up to 1 ML was linear, thus indicating that the sticking coefficient, i.e., the ratio of the number of molecules that do adsorb on a surface to the total number of molecules that impinge upon that surface, was constant up to the completion of the first monolayer. Combining these results with the STM observations we concluded that the growth rate was constant, without favoring the formation of 3D islands until the completion of the first monolayer. For coverages higher than one monolayer it was difficult to obtain this information with TOF-DRS.

The geometrical results of the DFT calculations performed for the isolated single EP-PTCDI molecule and the assembly of a monolayer on Ag (111) are shown in Figure 4. Starting from the initial geometrical configuration described in the sketch of Figure 2a, the relaxation of the coordinates of all atoms was calculated. The optimized configuration is shown in Figure 4a, where it can be observed that the molecule is no longer fully flat: both EP end groups are rotated with respect to the PTCDI core plane and the core itself is slightly bent.

To perform the calculation for the adsorption of a monolayer of EP-PTCDI on Ag (111) we used, as the initial configuration, the optimized geometrical parameters of the single molecule and stacked it on a three-layer slab to represent the Ag (111) surface. To carry out the DFT calculation within the slab-supercell approach we need to commensurate the unit cell with the Ag (111) substrate. To work with the smallest amount of Ag atoms we choose a unit cell with  $|a_1| = 2.65$  nm,  $|a_2| = 1.28$  nm, and  $\gamma = 36.2^\circ$ , which is very close (within experimental error) to that deduced from STM images (Figure 3b). We allow the relaxation of every atomic coordinate of the

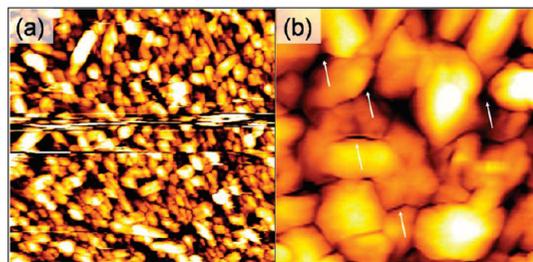


**Figure 4.** Results of DFT calculations. (a) Optimized geometrical configuration of an isolated single EP-PTCDI molecule; top (b) and side (c, d) views of the optimized geometrical configuration of a monolayer of EP-PTCDI/Ag(111) grown on Ag(111). Partial charge isodensity of EP-PTCDI/Ag(111) (light gray) and clean Ag(111) (dark gray). Isovalues: (c)  $2 \times 10^{-5}$  states/volume and (d)  $4 \times 10^{-2}$  states/volume (see text).

molecule and the two topmost layers of Ag(111). The top view of the optimized configuration is shown in panel b of Figure 4. The monolayer arrangement remains entirely over the silver surface, and the EP end groups shift upward and stay rotated with respect to the PTCDI core, which continues to bend and forms an angle of about  $6^\circ$  with respect to the surface plane. No significant relaxation of Ag atoms was observed.

Panels c and d of Figure 4 show the partial charge density (PARCHG) evaluated within an electronic band energy range between the Ag(111) Fermi energy and +3 eV. In the Tersoff–Hamann approach,<sup>43</sup> this partial charge density describes the STM images when the bias voltage is +3 V and the isodensity value  $n(I)$  [ $\text{Å}^{-3}$ ] is proportional to the fixed current in constant current mode STM experiments ( $I$  [nA]).<sup>44</sup> In these panels we present two extreme cases of isodensity values: (Figure 4c)  $2 \times 10^{-5}$  and (Figure 4d)  $4 \times 10^{-2}$  states/(unit cell volume), which represent low and high constant current STM measurements. In both panels, the light gray curves correspond to the isodensity surface of EP-PTCDI/Ag(111) and the dark ones to the Ag(111) (same slab without the molecule).

Figure 4d shows that when the isodensity value is high, corresponding to a high STM current, it is possible to observe the electronic corrugation of the metal surface. Besides, the isodensity curve does not completely surround the molecule. These results would explain why in the high constant current mode it was very difficult to obtain STM images showing at the same time the bulk atoms and the entire molecule. The absence of high charge density around the end groups would cause the tip to crash on it, affecting the molecule organization or modifying the tip itself. On the other hand, when the isovalue



**Figure 5.** AFM images of a  $\sim 20$  nm thick EP-PTCDI film: (a)  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  and (b)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . White arrows in panel b indicate some regions where the structures did not coalesce.

is low enough the isodensity curve completely surrounds the molecule, so it is possible to observe the entire EP-PTCDI molecule (Figure 4c) but one loses the electronic corrugation coming from Ag atoms.

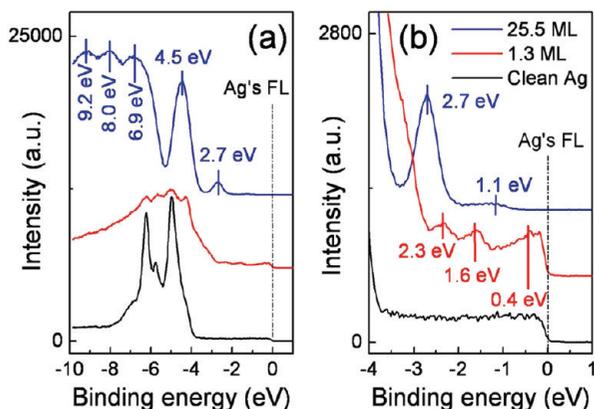
Note that in panel c of Figure 4 the higher heights in the isodensity curve correspond to the rotated EP end groups. These maxima explain the bright points observed at the end of the EP-PTCDI molecules in the STM images (Figure 2d).

Since the STM images were acquired at constant current mode, the apparent height of the adsorbed molecule with respect to the surface can be calculated from the normal distance between the EP-PTCDI/Ag(111) and the clean Ag(111) isodensity curves. The isodensity curve for the clean Ag(111) surface (Figure 4c) moves out of the surface farther than the EP-PTCDI/Ag(111) isodensity curve (for the same very low isodensity value). This leads to an apparent height that is lower than the real distance between the molecule and surface atoms. Even though the calculated apparent height was higher than the experimental one, this result can partially explain this trend.

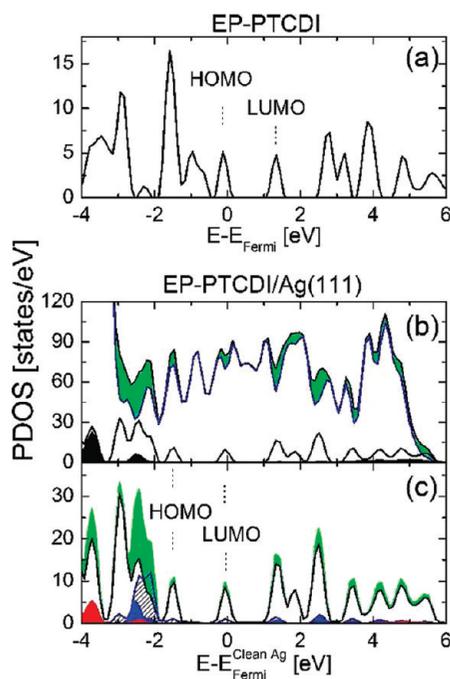
**Multilayer Growth.** If we continue to increase the exposure to 4 ML, we start to see the growing of 3D island structures formed by a few ordered layers of EP-PTCDI (see Figure 3c,d). These islands show a less ordered surface with an interlayer spacing of  $\sim 0.26$  nm. They have a higher interlayer spacing compared to the apparent height of the small monatomic islands or of the molecules next to a step. This change indicates that the interaction among the molecules could be weaker than that with the metallic substrate, as has been proposed for different perylene functionalized molecules.<sup>17,28</sup> The STM image size of single molecules and their ordering at  $\sim 4$  ML looks similar to that in the first ML, suggesting that the molecules are stacking with their PTCDI cores parallel in consecutive layers and maintaining their crystallographic order.

STM images were difficult to obtain for thicker films so we used atomic force microscopy (AFM) working in air. In Figure 5 we show two AFM images of  $4 \times 4$  and  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  obtained after growing an EP-PTCDI film of about 20 nm thick. It is clearly observed from these figures that 3D structures continue to be formed for thicker films. The topography of the surface is formed by grains or islands of about 160 to 240 nm in diameter with a roughness (root-mean-square deviation of the height distribution) of about 15 nm. We have also observed from the height profile analysis of the images that there are small regions on the film where these structures do not completely coalesce. Some of these regions were indicated by white arrows on Figure 5b. The molecular order of these islands could not be obtained by the AFM.

**3.1.2. Valence Band Measurements.** Valence band spectra taken with p-polarized 30 eV photons are shown in Figure 6. In the left panel the extended spectra are reported, including the region where the Ag 4d band is giving contributions. In the



**Figure 6.** Valence band spectra of 0, 1.3, and 25.5 ML of EP-PTCDI evaporated on Ag (111). Panel b shows a spanned region around the Fermi level (FL).

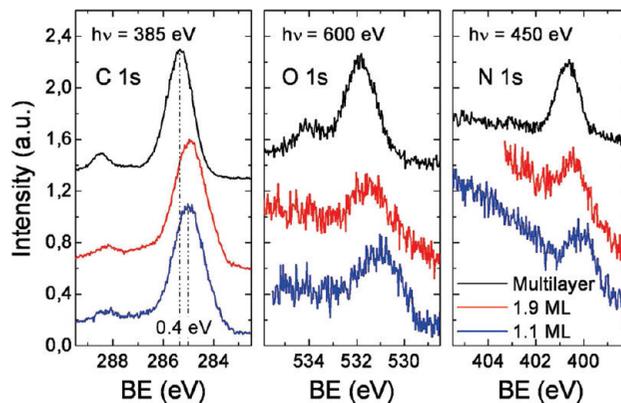


**Figure 7.** Projected density of states (PDOS) for (a) an isolated single EP-PTCDI molecule and (b, c) a monolayer of EP-PTCDI on Ag (111). In panel b the green area indicates the difference between the total and Ag PDOS. The black curve and black shaded area are the contributions to the PDOS coming from the entire molecule and just its EP end groups, respectively. In panel c each colored line corresponds to the contributions of each atom to the PDOS of the adsorbed molecule: green, total molecule; black, carbon; red, hydrogen; blue, nitrogen; and blue diagonal pattern, oxygen.

right panel, a higher magnification of the region just below the Fermi level (FL) is presented. The spectrum of the clean Ag (111) surface is also shown for comparison (lower curve).

For about 1 ML coverage, we observe a modification of the valence band spectrum with the appearance of new features in the region just below the Ag FL. Similar structures have already been observed for PTCDA adsorption of Au, Ag, and Cu<sup>45,46</sup> and for PTCDI and DiMe-PTCDI deposition on S-passivated GaAs (100).<sup>47</sup>

To account for the observed structures a DFT calculation of the total projected density of states (PDOS) has been performed. The results are shown in Figure 7 where panel a corresponds to the single isolated molecule and panel b and c to the monolayer of EP-PTCDI molecules arranged on Ag



**Figure 8.** C 1s, O 1s, and N 1s XPS spectra measured for 1.1, 1.9, and 20 layers of EP-PTCDI deposited on Ag (111).

(111). We observe that when the molecule is adsorbed on Ag (111) the electronic states of the single molecule shift to lower energies with respect to the clean Ag (111) Fermi energy.

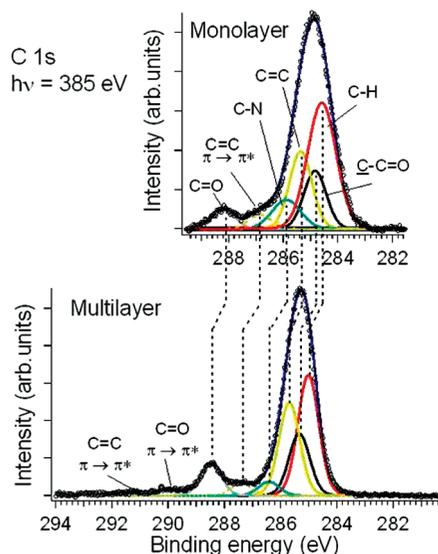
For 1 ML coverage, the first structure at  $-0.4$  eV of binding energy can be associated with a partial filling of the LUMO molecular state, with electrons coming mainly from C atoms of the PTCDI core (Figure 7c). The structure at  $-1.6$  eV and the broadening observed in the Ag 4d band (for energies around  $-3$  eV) are also due to core PTCDI C electrons.

On the other hand, Figure 7c shows that the structure at  $-2.3$  eV is formed by electronic states coming from N, O, and C atoms of the PTCDI core and the EP end groups.

For the multilayer spectrum, which corresponds to approximately 25 ML, the neutral HOMO state shifts to higher binding energy (at  $-2.7$  eV), in agreement with literature reports.<sup>45</sup> This can be explained in terms of a reduced screening of the photoemission hole by the substrate. The HOMO orbital has a  $\pi$  character and is mainly located on the perylene core.<sup>45</sup> For multilayers of DiMe-PTCDI<sup>45</sup> and PTCDA,<sup>46</sup> similar corresponding binding energies have been observed. Thus for these perylene systems and for thick EP-PTCDI films a similar transport gap should be expected.

The Ag 4d band (left panel) is severely damped and modified already at 1 ML of coverage and it is completely obscured at 25.5 ML. Apart from the HOMO state at  $-2.7$  eV, the spectrum displays peaks at  $-4.5$  eV and above, which are attributed to more highly bound states in the molecular film not perturbed by the substrate.<sup>46</sup> A strong attenuation of the photoemission intensity near and below the Ag FL is also observed.

**3.1.3. XPS Measurements.** Figure 8 shows the C 1s, O 1s, and N 1s XPS spectra for different coverages (1.1, 1.9, and 20 ML). The spectra were acquired at normal emission in p-light scattering geometry. The three multilayer spectra are very similar to the ones of a related molecule (DiMe-PTCDI) adsorbed on Ag (111).<sup>17</sup> The line shape is also very similar to that presented by PTCDA adsorbed at metal surfaces.<sup>46</sup> The C 1s spectrum shows a main structure centered at 285.4 eV, formed by contributions from the C atoms of the perylene core, and a small structure at 288.5 eV. While the principal structure is associated to the C atoms in aromatic environment and in the EP tails, the smaller high binding energy feature is ascribed to the carboxylic carbon atoms of the imide group. In spite of the bad signal-to-noise ratio, the O 1s spectrum presents a main structure at 531.9 eV and a small shoulder at around 534 eV, which is associated to the shake up satellite of the main feature.<sup>17,46</sup> Finally, the N 1s spectrum presents a peak at 400.7 eV. No well-resolved



**Figure 9.** Results of the peak fit analysis of the C 1s XPS spectrum of an EP-PTCDI thin film.

satellite is observed in this case (probably due to the feeble intensity and hence poorer statistics).<sup>17</sup>

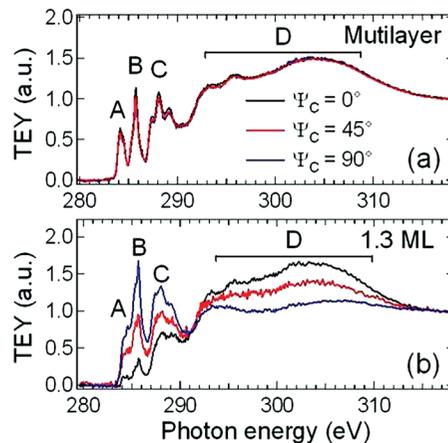
At low coverages, the C 1s peak is broadened and shifted to lower binding energies. From Figure 8 it can be seen that these two effects are more pronounced the lower the coverage. The rigid shift has to be principally associated to a higher screening of the core hole final state from the substrate metal electrons.

In spite of the high noise signal, the spectra corresponding to low coverages in case of N 1s and O 1s confirm the trend observed for C 1s, as expected for a flat lying configuration where all the molecular groups interact to some extent with the substrate.

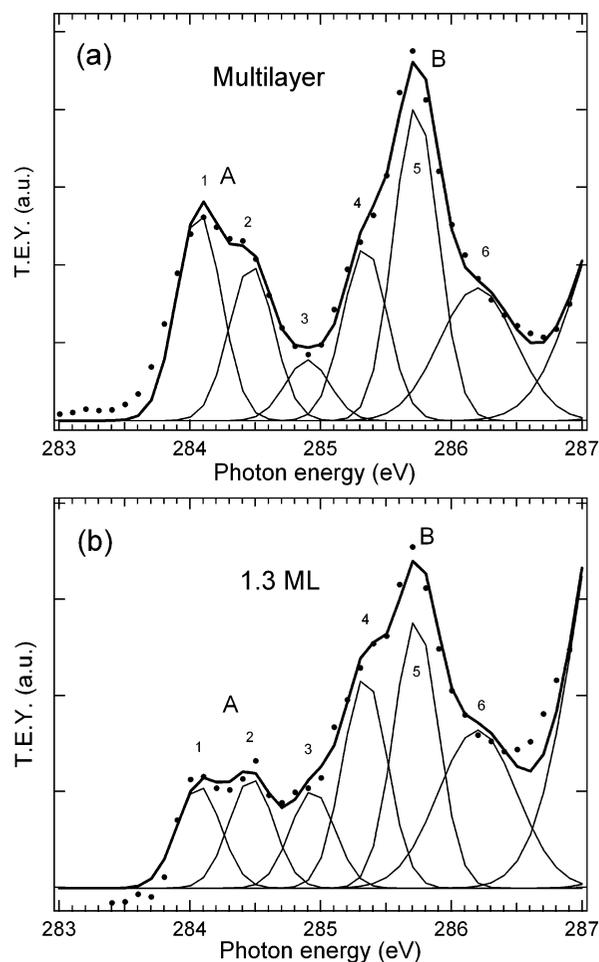
To get more specific information, we fitted the C 1s spectra of the mono- and multilayer following the work by Zahn et al.<sup>17</sup> and the results are presented in Figure 9. Each spectrum was decomposed into single Voigt peaks, each peak being characterized by the same Lorentian width  $W_L = 75$  meV and a Gaussian broadening of  $W_G = 800$  meV.

The main structure of the multilayer spectrum was fitted with four components. The lower binding energy one, at 285 eV, is associated to C atoms bonded to H, either in the perylene core or in the EP groups; the second component at 285.4 is related to the C atoms involved in the C—C=O bonds; the third component at 285.7 eV is related to the C atoms in the center of the perylene part, characterized by C=C bonding; and the fourth component at 286.4 eV is associated to the C atoms bonding to N in C—N bonds. A separate structure at 288.5 eV is associated to the C atoms in the C=O groups. Additional structures are present at 287.4, 290, and 291.4 eV, which can be assigned to multielectron excitations (shake up satellites) associated to  $\pi \rightarrow \pi^*_{C=C}$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*_{C=O}$ , and  $\pi \rightarrow \pi^*_{C=C}$  transitions, according to ref 17.

The same peak components were used to fit the spectrum taken at monolayer coverage, as reported in the top panel of Figure 9. It can be seen that all the components present a shift toward lower binding energies, accompanied by an overall broadening. As explained above, this can be mainly justified in terms of the enhanced screening of the C 1s core holes by the substrate electrons, related to a redistribution of charges within the molecule or to charge transfers between the metal and the functional end groups of the molecule. The persistence of the shake up satellites indicates that the aromatic nature of the molecule is preserved in the adsorption.

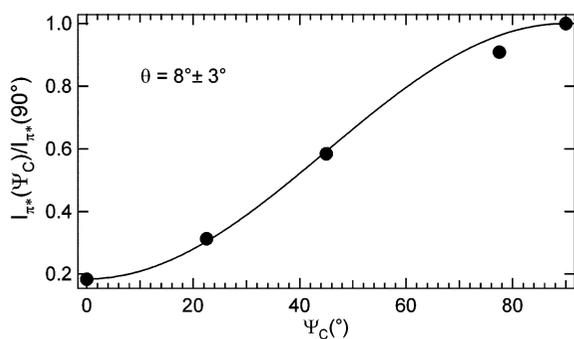


**Figure 10.** C 1s NEXAFS spectra taken at  $\Psi_c$  equal to 0 (s-polarized) and 45° and 90° (p-polarized) for about a monolayer (1.3 ML) and a multilayer (24.2 ML) of EP-PTCDI on Ag (111).



**Figure 11.** Spanned region of features A and B of Figure 10.

**3.1.4. NEXAFS Measurements.** Results of the NEXAFS measurements taken at the C 1s edge are summarized in Figures 10 and 11. Low and high coverage spectra present a series of multiple structures that have been labeled from A to D. Comparing with related systems,<sup>46,48–51</sup> feature A is associated to  $\pi^*$  transitions from the C 1s atoms in the perylene core of the molecule to the LUMO state, feature B to  $\pi^*$  transitions from the same atoms to the LUMO+1 and higher states, and the C multiplet to transitions from the imide and from the ethylpropyl end groups to the LUMO and next higher orbitals.



**Figure 12.**  $\pi^*$  intensity measured at different  $\Psi_C$  angles and normalized to the intensity of the  $\pi^*$  transitions at  $\Psi_C = 90^\circ$ .

The broad structures at higher photon energy, indicated by the label D, are associated to  $\sigma^*$ -type transitions from carbon atoms in the aromatic rings and in the EP end groups.

A decomposition of the A and B features into single peaks is shown in Figure 11 for the two coverages with  $\Psi_C = 0^\circ$ , corresponding to s-scattering conditions. Analogous results were obtained for PTCDA<sup>50</sup> and other related molecules with extended  $\pi$ -conjugated ring systems,<sup>48</sup> with the different components labeled from 1 to 6 being associated to  $\pi^*$ -transitions from the different atoms in the molecular central aromatic part. It can be seen both from Figures 10 and 11 that feature A is severely damped at low coverage with respect to the multilayer case. This can be related to the partial filling of the LUMO state at low coverage, as discussed above in relation to the appearance of an additional feature just below the FL in valence band photoemission. Filling of the LUMO would result in a reduced oscillator strength for feature A, which is associated to transitions to this empty state. This effect has already been observed and discussed for PTCDA deposition on Ag<sup>46,49</sup> and for perylene deposition on Cu,<sup>51</sup> which resulted in major modifications of the line shape. In the present case, only an attenuation effect is observed, which can be associated to a weaker chemical interaction between the perylene core of the molecule and the substrate, most likely due to the presence of the EP end groups.

Regarding the angular dependence of the spectra, two distinct behaviors are observed at low and high coverage. At low coverage a clear linear dichroism effect is detected (Figure 10b) while angular effects disappear progressively as the film thickness increases (intermediate coverages are not shown here, only the multilayer case is reported in Figure 10a).

At monolayer coverage the angular dependence suggests a flat lying configuration of the PTCDI core of the EP-PTCDI molecules.  $\pi^*$  related transitions have their dipole moment oriented perpendicular to the molecular plane, and show maximum intensity when the electric field vector is oriented parallel to it. This occurs in the present case at  $\Psi_C = 90^\circ$  (p-light scattering). The opposite takes place for  $\sigma^*$  transitions, which have dipole moments within the molecular plane.

To estimate the average orientation of the molecular plane with respect to the surface plane at low coverage (1.3 ML), we monitored the angular dependence of the  $\pi^*$  resonances (both A and B features). In Figure 12 we show the behavior of the  $\pi^*$  intensity (sum of all features contributing to A and B) measured at different  $\Psi_C$  angles and normalized to the intensity of the  $\pi^*$  transitions at  $\Psi_C = 90^\circ$ .

For ternary symmetry surfaces (111 surfaces with possibly three domains) the intensities can be fitted with the following

relation

$$\frac{I_{\pi^*}(\theta)}{I_{\pi^*}(90^\circ)} = \frac{A\pi(\sin^2 \theta_M \sin^2 \theta + \cos^2 \theta_M \cos^2 \theta) + B\pi \sin^2 \theta}{A_{(\Psi_C=90^\circ)}\pi(\sin^2 \theta_M \sin^2 \theta + \cos^2 \theta_M \cos^2 \theta) + B_{(\Psi_C=90^\circ)}\pi \sin^2 \theta} \quad (1)$$

where  $\theta_M$  is the grazing incidence angle ( $10^\circ$  in our case),  $\theta$  is the tilt molecular angle (to be determined), and

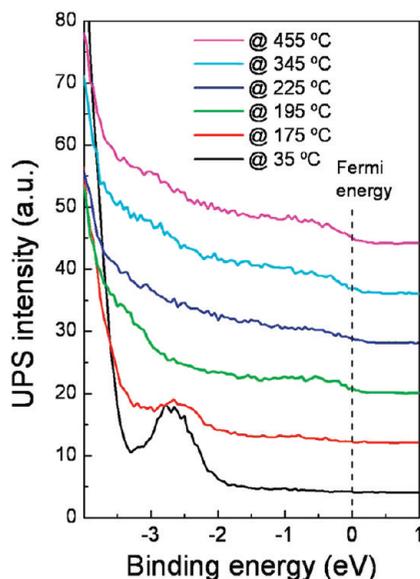
$$\begin{aligned} A &= \varepsilon^2 \cos^2 \Psi_C + \sin^2 \Psi_C - 2\varepsilon \cos \Psi_C \sin \Psi_C \cos \delta \\ B &= \cos^2 \Psi_C + \varepsilon^2 \sin^2 \Psi_C + 2\varepsilon \cos \Psi_C \sin \Psi_C \cos \delta \end{aligned} \quad (2)$$

with  $\delta$  being the phase difference between the vertical and horizontal components of the electric field vector ( $90^\circ$  in our case) and  $\varepsilon$  the photon ellipticity. Both the tilt angle and the photon ellipticity were left as free fit parameters. The best fit result indicates a photon ellipticity of 0.42, which is compatible with the beamline polarization setting and an average tilt of the molecular plane of  $8(\pm 3)^\circ$  with respect to the surface, in agreement with the results obtained by DFT calculations (section 3.1.1). Similar deviations from the perfectly planar configuration were obtained for perylene adsorption on Cu<sup>51</sup> and for PTCDA on Ag,<sup>49</sup> and were attributed to molecular distortions occurring because of chemisorption, possibly involving a bending of the CH-bonds out of the molecular plane.

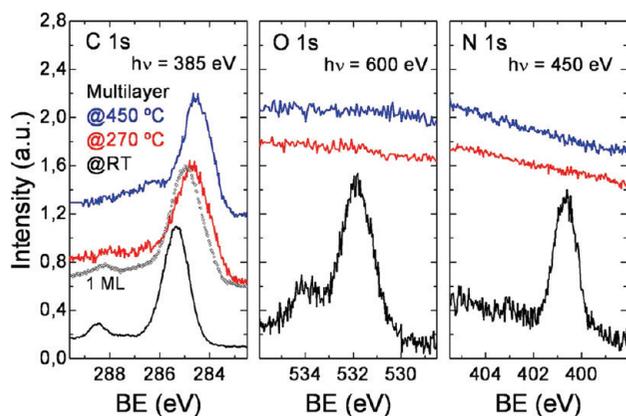
As far as more layers being deposited on the substrate, we observed a progressive reduction of the linear dichroism dependence. In the multilayer spectrum, where the contributions from the buried interface layer can be considered as negligible, no sizable angular variation was detected. This finding can be attributed (i) to a disordered film, (ii) to an alternate orientation of the molecules, passing from parallel to perpendicular orientation with respect to the substrate plane in adjacent layers, or (iii) to a particular average orientation of the molecular film close to the angle of  $54.7^\circ$ , for which dichroism effects are smeared out.<sup>52</sup> At present we are not able to discriminate between these possibilities from NEXAFS data alone. A flat lying configuration was observed with STM only for low coverage, but 3D islands were seen to develop at higher coverage, where it was not possible to identify a specific molecular arrangement. It should be noted that an average orientation angle of  $56^\circ$  was obtained previously for a thick ordered film of DiMe-PTCDI grown on a S-passivated GaAs substrate.<sup>53,54</sup>

### 3.2. EP-PTCDI Desorption. 3.2.1. UPS Measurements.

The dependence of UPS spectra on the annealing temperature is shown in Figure 13. The first spectrum (the lower curve) corresponds to an EP-PTCDI multilayer grown at  $35^\circ\text{C}$ . The second curve was taken after annealing at  $175^\circ\text{C}$  for  $\sim 5$  min; it shows a rapid decrease of the peak centered at  $-2.7$  eV characteristic of the multilayer. This disappears for temperatures higher than  $200^\circ\text{C}$  where the contribution of states close to the Fermi level starts to be seen. Previous TOF-DRS measurements<sup>21</sup> showed that the film was stable up to  $150^\circ\text{C}$  where the desorption of the multilayer started, and for sample temperatures higher than  $200^\circ\text{C}$  the multilayer has completely desorbed leaving the substrate/organic interface layer. If the remaining layer would be a monolayer of EP-PTCDI molecules,



**Figure 13.** UPS spectra for a EP-PTCDI multilayer film grown at room temperature on Ag (111) after annealing at the temperatures indicated.

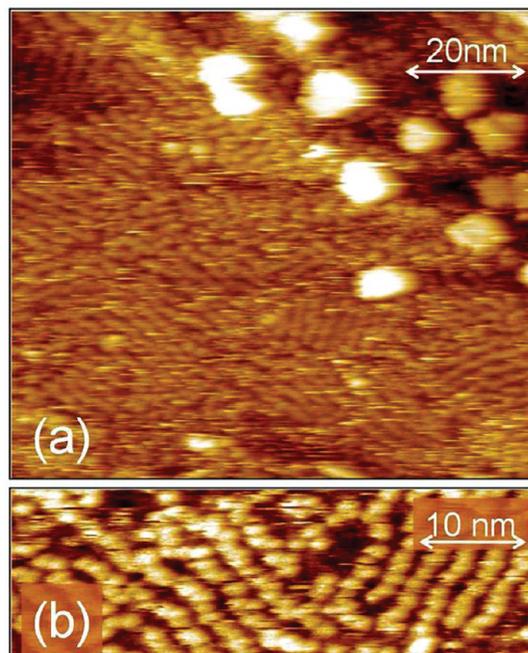


**Figure 14.** C 1s, O 1s, and N 1s XPS spectra of a multilayer film at room temperature, and annealed to 270 and 450 °C. The C 1s spectrum corresponding to one monolayer (1 ML) is also shown (open circles).

one would observe again the shoulder at about  $-3$  eV, and the peaks centered at  $-2.3$ ,  $-1.6$ , and  $-0.4$  eV as seen in Figure 6 for 1.3 ML, indicating that the remaining film does not correspond to the pristine ML.

**3.2.1. AES and XPS Measurements.** Auger electron spectroscopy (AES) experiments<sup>21</sup> taken at specific temperatures show essentially the same behavior of the TOF-DRS measurements, but in particular indicate depletion of oxygen above 170 °C. Thus from these measurements we would conclude that near 170 °C a second desorption process begins, where the ethyl-propyl chains and the oxygen atoms desorb, leaving some substrate regions clean and some containing components of the molecule, mainly the C and H species.

Here we performed XPS measurements to further explore these features. Figure 14 shows XPS spectra of the multilayer annealed to 270 and 450 °C. In agreement with the results just shown, for 270 °C the shape of the C1s XPS spectra is very similar to the spectra measured for 1 ML (although not the peak position), consistent with the fact that at this temperature the multilayer is absent<sup>21</sup> (a spectrum corresponding to the adsorption of 1 ML is also included in the figure). Only a very small amount of O is detected with XPS, while almost no trace of N



**Figure 15.** STM images of an EP-PTCDI multilayer annealed at 210 °C at (a) 2 V, 150 pA, and at (b) 2.5 V, 35 pA.

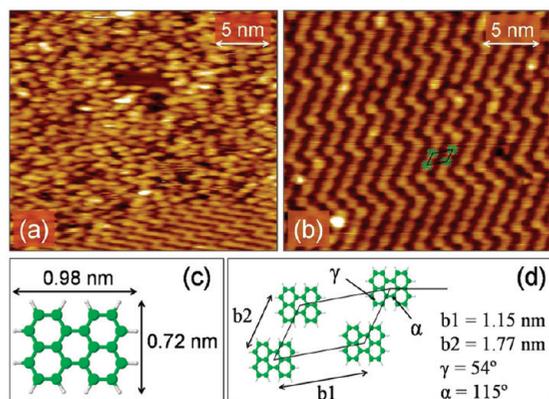
1s peak is observed indicating that the molecule dissociates leaving the perylene core, or at least part of its components, on the surface.

After heating the multilayer at 460 °C, the XPS shows that there are no N and O in the surface and only C remains (no information from H can be obtained by XPS).

**3.2.2. STM Measurements.** To complete the study of the desorption process we acquired STM images of the molecular arrangement on the surface for different annealing temperatures. After evaporation of the multilayer at room temperature, we annealed the sample up to 210 °C, the temperature at which the multilayer has mainly desorbed according to TOF-DRS experiments.<sup>21</sup> In Figure 15 we present two STM images taken after this first annealing. In panel a we can see some kind of striped short-range molecular ordering. We can also observe some very small islands of about 10 nm in diameter and 2 to 3 ML height. A more detailed STM image of the arrangement observed in panel a is shown in panel b. We can see that these “strips” are formed by small sections which have smaller dimensions than the entire EP-PTCDI molecule in agreement with the observation that the EP-PTCDI molecule has dissociated, as discussed in the previous section, and that there are parts of the substrate free of them.

We then increased the annealing temperature to 400 °C, which corresponds to the temperature at which all the multilayers have completely desorbed leaving only some components of the molecule (mainly formed by C and H atoms), without traces of O and N.

In Figure 16 we present two STM images of the surface after the second annealing. Panel a shows that a monolayer of smaller molecules remains in the surface with small areas free of them and without 3D island formation. The remaining molecules form some regions with no apparent order and large areas with well-ordered molecules forming a zigzag structure. In panel b we have scanned over the ordered area of the surface and we can see that the zigzag is formed of small bright spots that have the dimensions of the perylene core of the molecule. A scaled sketch of the perylene molecule shown in panel c of Figure 16 is



**Figure 16.** (a, b) STM images of an EP-PTCDI multilayer annealed at 400 °C (2.5 V, 25 pA and 2 V, 50 pA, respectively). (c) Sketch of a perylene molecule. (d) Proposed unit cell of the molecular arrangement observed in panel b.

included on the STM image shown in panel b, and a tentative structure of the arrangement of these molecules is presented in panel d. The exact orientation of each molecule with respect to the unit cell (the angle  $\alpha$ ) is difficult to ascertain in the present measurements but the size of the unit cell is correct.

These results, together with those obtained by the spectroscopic techniques, indicate that after annealing at 400 °C the molecule has dissociated losing the ethylpropyl end groups and the O and N atoms of the border of the molecule, leaving only the perylene core arranged on the surface like the unit cell shown in Figure 16d.

#### 4. Conclusions

In this work we have studied the adsorption kinetics, ordering, electronic structure, and thermal stability of thin EP-PTCDI films grown in Ag (111) by means of several surface science experimental (AFM, AES, NEXAFS, STM, UPS, and XPS) and theoretical (DFT) techniques.

For low coverages, STM imaging shows a fairly good organization of the molecules deposited at room temperature, with growth beginning at step edges, and completing a full ordered monolayer. Thus, at this stage, order is not hindered by the existence of the additional end groups of PTCDI molecules. For a few monolayers, the molecules are stacked parallel to the surface forming small 3D islands. For further depositions AFM imaging shows that the film continues to grow forming large 3D islands that do not completely coalesce.

UPS measurements show changes in the valence band in the monolayer to multilayer range indicating changes in molecule substrate interaction in agreement with the changes observed by the STM in the heights of the first and next layers.

NEXAFS indicates that at low coverages molecules lie almost flat (8°) on the surface in agreement with STM imaging. At high coverages, the multilayer is, however, disorganized.

Desorption of the molecular layer was studied up to a temperature of 455 °C. After annealing the sample at 200 °C, STM images show that most of the multilayer has disappeared, while for 400 °C a monolayer of other molecules, presumably the perylene core, remains in the surface forming large areas with ordered structures. Changes in electronic structure were followed by UPS and the composition was followed by XPS. XPS and previously reported AES and TOF-DRS measurements show that during the desorption process the last remaining monolayer loses not only part of the C atoms but all the N and O ones. The UPS measurements also indicate that the

original monolayer structure is not recovered. This agrees with a picture where the EP-PTCDI molecule loses the ethylpropyl end groups together with the O and N atoms of the PTCDI core, leaving only what appears to be a perylene core of the molecule.

DFT calculations show the configuration of an isolated molecule and confirm the stacking geometry of the first monolayer. It also provides information about the modification of the electronic density of states due to the interaction of the self-assembled monolayer and the Ag substrate.

**Acknowledgment.** We acknowledge support from ANPCyT (PME118, PICT 2003-14452, 2004-25959, 2005-33595, and 2006-715), CONICET (PIP 5248 and 112-200801-00958), U.N. Cuyo (06-C261 and 06-C266), Fundación Antorchas, and MinCyT (Argentina)-ECOS (France) Program (No. A07E01). We acknowledge support from the European Community, and we are grateful to Nicola Mahne and Angelo Giglia for their assistance during the experiments at Elettra.

#### References and Notes

- Theobald, J. A.; Oxtoby, N. S.; Phillips, M. A.; Champness, N. R.; Beton, P. H. *Nature* **2003**, *424*, 1029–1031.
- Graaf, H.; Schlettwein, D. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100* (1–3), 126104.
- Ozcan, O.; Yukruk, F.; Akkaya, E. U.; Uner, D. *Appl. Catal. B* **2007**, *71*, 291–297.
- Bulovic, V.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R. *Electroluminescence* **2000**, *64*, 255–306.
- Dodabalapur, A. *Solid State Commun.* **1997**, *102*, 269–267.
- Horowitz, G. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1946–1962.
- Sun, S.-S.; Sariciftci, N. S. *Organic Photovoltaics: Mechanism, Materials and Devices*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2005.
- Rost, C.; Karg, S.; Reiss, W.; Loi, M. A.; Murgia, M.; Muccini, M. *Synth. Met.* **2004**, *146*, 237–241.
- Temirov, R.; Soubatch, S.; Luican, A.; Tautz, F. S. *Nature* **2006**, *444*, 350–353.
- Chizhov, I.; Kahn, A.; Scoles, G. *J. Cryst. Growth* **2000**, *208*, 449–458.
- Balakrishnan, K.; Datar, A.; Naddo, T.; Huang, J.; Oitker, R.; Yen, M.; Zhao, J.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7390–7398.
- Suemori, K.; Miyata, T.; Hiramoto, M.; Yokoyama, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, L1094–L1096.
- Weitz, R. T.; Amsharov, K.; Zschieschang, U.; Barrera Villas, E.; Goswami, D. K.; Burghard, M.; Dosch, H.; Jansen, M.; Kern, K.; Klauk, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4637–4645.
- Schmidtke, J. P.; Friend, R. H.; Kastler, M.; Müllen, K. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124* (1–6), 174704.
- Burghard, M.; Fischer, C. M.; Roth, S.; Schlick, U.; Hanack, M. *Synth. Met.* **1996**, *76*, 241–244.
- Méndez, H.; Thurzo, I.; Zahn, D. R. T. *Phys. Rev. B* **2007**, *75* (1–14), 045321.
- Zahn, D. R. T.; Gavrilu, G. N.; Salvan, G. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1161–1232.
- Glöckler, K.; Seidel, C.; Soukopp, A.; Sokolowski, M.; Umbach, E.; Böhringer, M.; Berndt, R.; Schneider, W.-D. *Surf. Sci.* **1998**, *405*, 1–20.
- Nowakowski, R.; Seidel, C.; Fuchs, H. *Surf. Sci.* **2004**, *562*, 53–64.
- Seidel, C.; Schäfer, A. H.; Fuchs, H. *Surf. Sci.* **2000**, *459*, 310–322.
- Serkovic, L. N.; Sánchez, E. A.; Gayone, J. E.; Grizzi, O.; Esaulov, V. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3849–3853.
- Private communication: Wiatrowsky, M. Department of Molecular Physics, University of Lodz, Poland.
- Serkovic Loli, L. N.; Gayone, J. E.; Sánchez, E. A.; Grizzi, O.; Esaulov, V. A. *Acta Microscopica*. In press.
- Soubiron, T.; Vaurette, F.; Nys, J. P.; Grandidier, B.; Wallart, X.; Stiévenard, D. *Surf. Sci.* **2005**, *581*, 178–188.
- Tautz, F. S. *Prog. Surf. Sci.* **2007**, *82*, 479–520.
- Gustafsson, J. B.; Zhang, H. M.; Johansson, L. S. O. *Phys. Rev. B* **2007**, *75* (1–17), 155414.
- Krause, B.; Dürr, A. C.; Schreiber, F.; Dosch, H.; Seeck, O. H. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3429–3434.
- Henze, S. K. M.; Bauer, O.; Lee, T.-L.; Sokolowski, M.; Tautz, F. S. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 1566–1573.
- Swarbrick, J. C.; Ma, J.; Theobald, J. A.; Oxtoby, N. S.; O’Shea, J. N.; Champness, N. R.; Beton, P. H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12167–12174.

- (30) Giglia, A.; Mahne, N.; De Luisa, A.; Doyle, B.; Borgatti, F.; Pedio, M.; Pasquali, L.; Naletto, G.; Pelizzo, M. G.; Tondello, G. *Not. Neutroni Luce Sincrotrone* **2007**, *12*, 8–19.
- (31) Pasquali, L.; Terzi, F.; Seeber, R.; Doyle, B.; Nannarone, S. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128* (1–10), 134711.
- (32) Lamont, C. L. A.; Wilkes, J. *Langmuir* **1999**, *15*, 2037–2042.
- (33) Yeh, J. J.; Lindau, I. *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters*; Gordon and Breach Science Publishers: New York, 1993.
- (34) Im Langenbroich 20-D-52428 Juelich, Germany <http://www.mateck.de/>.
- (35) ChemiePark, Areal A Sensientstrasse 3 D-06766 Wolfen, Germany.
- (36) Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allen, D. C.; Joannopoulos, J. D. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 1045–1097.
- (37) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (38) Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892–7895.
- (39) Kresse, G.; Hafner, J. *J. Phys.: Condens. Matter* **1994**, *6*, 8245–8257.
- (40) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- (41) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- (42) Methfessel, M.; Paxton, A. T. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3616–3621.
- (43) Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 805–813.
- (44) Hofer, W. A.; Redinger, J. *Surf. Sci.* **2000**, *447*, 51–61.
- (45) Duhm, S.; Gerlach, A.; Salzmann, I.; Bröker, B.; Johnson, R. L.; Schreiber, F.; Koch, N. *Org. Electron.* **2008**, *9*, 111–118.
- (46) Zou, Y.; Kilian, L.; Schöll, A.; Schmidt, Th.; Fink, R.; Umbach, E. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 1240–1251.
- (47) Kampen, T. U.; Das, A.; Park, S.; Hoyer, W.; Zahn, D. R. T. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *234*, 333–340.
- (48) Schöll, A.; Zou, Y.; Huebner, D.; Urquhart, S. G.; Schmidt, Th.; Fink, R.; Umbach, E. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123* (1–15), 044509.
- (49) Tabaroski, J.; Väterlein, P.; Dietz, H.; Zimmermann, U.; Umbach, E. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995**, *75*, 129–147.
- (50) Gustafsson, J. B.; Moons, E.; Widstrand, S. M.; Gurnett, M.; Johansson, L. S. O. *Surf. Sci.* **2004**, *572*, 32–42.
- (51) Hänel, K.; Söhnchen, S.; Lukas, S.; Beernink, G.; Birkner, A.; Strunskus, T.; Witte, G.; Wöll, Ch. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 2049–2056.
- (52) Stöhr, J. *NEXAFS Spectroscopy*; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1992.
- (53) Friedrich, M.; Gavrila, G.; Himcinschi, C.; Kampen, T. U.; Yu Kobitski, A.; Méndez, H.; Savan, G.; Cerrilló, I.; Méndez, J.; Nicoara, N.; Baró, A. M.; Zahn, D. R. T. *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, S2699–S2718.
- (54) Gavrila, G. N.; Mendez, H.; Kampen, T. U.; Zahn, D. R. T.; Vyalikh, D. V.; Braun, W. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85* (1–3), 4657.

JP9051769

# Assembly and thermal stability of thin EP-PTCDI films on Ag(111)

Laura N. Serkovic Loli,<sup>a</sup> Esteban A. Sánchez,<sup>\*a</sup> J. Esteban Gayone,<sup>a</sup> Oscar Grizzi<sup>a</sup>  
and Vladimir A. Esaulov<sup>b</sup>

Received 13th August 2008, Accepted 11th March 2009

First published as an Advance Article on the web 23rd March 2009

DOI: 10.1039/b814140c

**We report a multi-technique study of the adsorption kinetics and self-assembly characteristics of EP-PTCDI grown on Ag(111) at UHV conditions and room temperature. Changes in the valence band characteristics for the mono and the multilayer film and the stability as a function of the annealing temperature are discussed. The results show that the molecules start to adsorb on the step edges forming ordered islands that grow to fully cover a monolayer. Further exposure results in the stacking of similarly ordered islands of several layers. The desorption experiment shows that the film is stable up to 150 °C where a rapid desorption of the multilayer takes place, followed by a decomposition of the molecules for temperatures higher than 170 °C.**

## Introduction

The adsorption and self-assembly of planar organic molecules to form thin and well ordered semiconducting layers on a variety of substrates such as noble metals, transition metals with incomplete d-shells and semiconductors is a subject of great activity in surface science. This is mainly driven by the possibility of controlling molecular deposition in order to generate specific supramolecular surface assemblies,<sup>1</sup> and to their increasing applications in gas sensors,<sup>2</sup> photocatalysis<sup>3</sup> or optoelectronic devices like light emitting diodes,<sup>4,5</sup> transistors<sup>6</sup> and solar cells.<sup>7,8</sup> The PTCDI (perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide) derivative molecules have shown to be good candidates in these fields.<sup>1,9–11</sup> However, from some existing studies,<sup>12–14</sup> it appears that the interactions among these molecules and between them and the substrate have a high degree of intricacy, can impair order and change the anisotropic properties and the thermal stability of the layers. It is therefore interesting to study how the interaction of different functionalized PTCDI molecules affect the order, the electronic properties and the interfacial chemistry on different substrates, as it was observed for DM-PTCDI films grown on silver,<sup>12</sup> and on gallium arsenide where the interface with the organic molecules is also formed by depositing silver or indium on top of the organic film.<sup>15</sup>

In this communication, we report a multi-technique study of the growth of *N,N'*-bis(1-ethylpropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide (EP-PTCDI) films on Ag(111) under ultra-high-vacuum (UHV) conditions. Scanning tunnelling microscopy (STM) measurements provide information on the molecular

order. Ultra-violet photoemission spectroscopy (UPS) provides information on details of the electronic structure at different stages of the multilayer growth. In order to prevent damage of the films, time of flight–direct recoil spectroscopy (TOF-DRS)<sup>16</sup> is used to obtain information on the adsorption kinetics, the stability and composition of the film *versus* temperature. TOF-DRS combines the ability to detect all elements, including H, which is not detected in most electron spectroscopies, with a very high surface sensitivity (topmost layers), and very low irradiation dose (pico ampere currents), thus preventing significant damage of the film.<sup>17</sup>

In these initial experiments, we tested Ag(111) and Si(111) substrates. In the following, we shall present results of the assembly on Ag(111). Similar experiments performed on a Si(111) 7 × 7 surface show that in the range of room temperature to 150 °C these molecules adsorb isolated without forming regular assemblies. The choice of Ag(111) substrate was motivated by the fact that its intermediate metal–adsorbate interaction strength allows formation of self-assembled monolayers, as it was observed in the case of PTCDA,<sup>18–20</sup> PTCDI and a few other simple derivatives.<sup>12–14,21</sup>

## Experimental

The measurements were carried out in two UHV chambers, one housing a variable temperature STM and a low energy electron diffraction (LEED) system (both from Omicron Nanotechnology), and the other one, the atomic and electronic spectroscopies (TOF-DRS, UPS and Auger electron spectroscopy (AES)). The latter is connected to a 1–100 keV ion accelerator through three stages of differential pumping. Details of the experimental setup and of the TOF-DRS technique have been described previously.<sup>16,17</sup> The ions (Ar<sup>+</sup>) used for sample cleaning and for the TOF-DRS measurements were produced in a radiofrequency source, mass analyzed with a switching magnet, and finally collimated to better than 0.1°. The time-of-flight (TOF) analysis of the recoiled and scattered particles was carried out with an Ar beam pulsed at 30 kHz, with 50 nsec width, and a detection system based on a channeltron multiplier, as described in ref. 16. The system allows to measure TOF-DRS spectra as a continuous function of the scattering angle (within the range of 0–70°) by using a rotatable drift tube of 75 cm and also at some fixed scattering angles with a longer flight path for the scattered particles (176 cm for a 30° TOF tube). AES and UPS measurements were carried out with a custom made double pass hemispherical analyzer mounted on a rotatable platform. The He lamp was mounted at 45° incidence and the observation angle set along the surface normal.

<sup>a</sup> Centro Atómico Bariloche, Instituto Balseiro, CNEA, UNCuyo, CONICET, 8400 San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina. E-mail: esanchez@cab.cnea.gov.ar

<sup>b</sup> Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, UMR CNRS-Université Paris-Sud 8625, 91405, Orsay, France

The Ag(111) sample was obtained from MaTeCK GmbH<sup>22</sup> as a single crystal disk (10 mm diameter, 2 mm thick, hat shape with a hole for a thermocouple) of 99.999% purity, oriented to within  $< 0.4^\circ$ . The surface geometry was checked by both LEED and TOF-DRS.

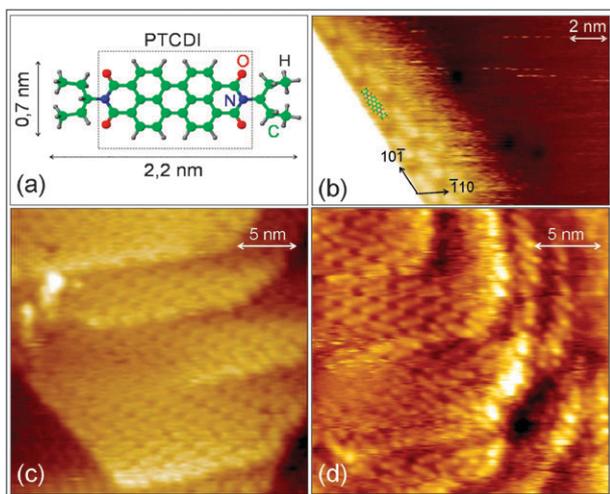
The organic molecule, *N,N'*-bis (1-ethylpropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide (EP-PTCDI, also named as 2,9-di(pent-3-yl)-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10-tetrone, catalogue no. ST 1/23) was synthesized and provided by Sensitive Imaging Technologies GmbH<sup>23</sup> as a red powder.

In order to reduce the strong effect that surface roughness or contamination may have on the adsorption kinetics, particular care was taken to polish and to clean *in situ* the initial crystalline Ag surface by cycles of grazing Ar sputtering (20 keV,  $2\text{--}3^\circ$  incidence with respect to the surface plane) and annealing to  $430^\circ\text{C}$ . During sputtering the sample was kept under continuous rotation around its normal in order to change the azimuthal incidence angle.<sup>24,25</sup> The quality of the surface was verified by TOF-DRS, given that the spectra taken at  $15^\circ$  incidence and at more grazing angles ( $5^\circ$ ) are very sensitive to surface cleanness and the atomic order.

The adsorption of EP-PTCDI molecules (panel a in Fig. 1) was carried out by evaporating the molecules from a thoroughly degassed Knudsen cell mounted at  $\sim 5$  cm from the sample. During the whole evaporation process the pressure in both the STM chamber and in the spectrometer chamber was kept below  $10^{-9}$  Torr.

## Results and discussion

Panels b to d of Fig. 1 show STM images corresponding to the adsorption of EP-PTCDI molecules on the Ag(111) surface at different growing stages: at very low coverage (about 0.2 ML), at the completion of one monolayer (ML), and after formation



**Fig. 1** (a) Schematics of the EP-PTCDI molecule structure, (b) STM image of Ag(111) step sites for sub-monolayer coverage (the image colour scale was adjusted to improve the contrast of the molecules), (c) STM image of Ag(111) terraces fully covered with 1 ML of EP-PTCDI molecules, and (d) STM image of a multilayer molecular assembly. The  $[10\bar{1}]$  and  $[\bar{1}10]$  Ag(111) main surface directions are shown in panel (b).

of a multilayer (about 4 ML), respectively. The image at low coverage (panel b) shows that the interaction with the surface is weak enough to allow the mobility of the molecules towards step edges, where the self-assembly process begins. At this low coverage, we observe molecules lying flat over the substrate and oriented almost parallel to the Ag step borders which are aligned along the silver  $[10\bar{1}]$  or  $[\bar{1}10]$  main surface directions.

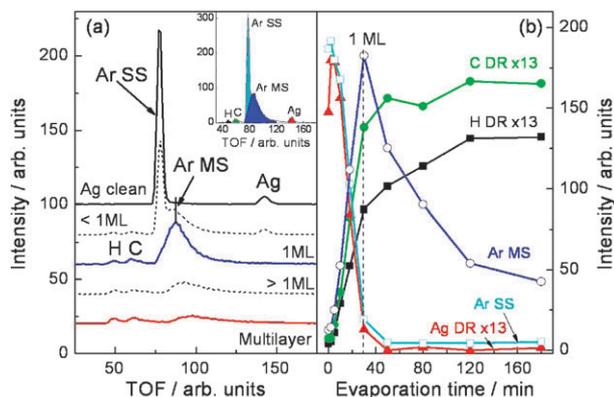
The experimental conditions necessary to obtain the STM images with atomic (Ag) and molecular (PTCDI) resolution are very different. In order to observe the Ag substrate atoms it is necessary to use high currents and very low bias voltages, but to observe the molecules the opposite conditions are required, *i.e.*, very low currents and high bias voltages, typically 0.05 nA and +3 V were used in this work. The first condition approaches the tip very close to the surface to detect the very small electronic corrugation of the metal surface but this cause the deformation of the molecular arrangement by a strong interaction between the molecules and the tip. This precludes the determination of the adsorption site of the organic molecules with respect to the substrate atom position.

At higher exposures, but still below a monolayer, ordered domains start to develop away from the steps. This behaviour is similar to that observed for other derivative PTCDI molecules with shorter alkane end groups (DM-PBDCI) grown on Ag(111).<sup>12</sup>

The height profile measured for the first row of molecules and small islands formed next to a step, indicates an apparent height (the height given by the STM at constant current measurement mode) of 1.1–1.5 Å. By increasing the dose, we obtain island structures of few ordered multilayers of EP-PTCDI with an interlayer spacing of  $\sim 2.6$  Å. This change in the interlayer spacing shows that the interaction among the molecules is weaker than with the metallic substrate, as it has been proposed for different perylene functionalized molecules.<sup>18</sup> The size of single molecules in STM images and their ordering at  $\sim 4$  ML (panel d) looks pretty similar, but somewhat less ordered, to that in the first ML (panel c), suggesting that the molecules are stacking flat in consecutive layers and maintaining their crystallographic order. Some domains have been identified to form a parallelogram with lattice vectors of about 2.7 nm and 1.2 nm forming an angle of  $\sim 36^\circ$ . The longest molecular axis is tilted about  $4^\circ$  with respect to the longest lattice vector which is oriented parallel to the Ag steps. This result shows that the unit cell and its orientation with respect to the substrate are different as compared with other PTCDI derivatives.<sup>12,13</sup>

For thicker films it was difficult to obtain good STM images, so we tried to perform some LEED measurements, but could not obtain new spots different from those of the substrate.

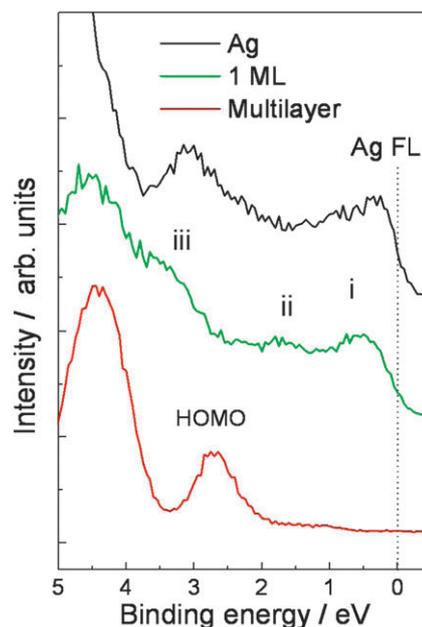
In this work, we study the adsorption kinetics of the EP-PTCDI molecules by means of TOF-DRS, a technique that has been proven to yield useful information for other organic molecules like alkanethiols on Ag,<sup>25</sup> where a more complex adsorption process, consisting on different adsorption stages, was found. Panel a of Fig. 2 shows some characteristic TOF-DRS spectra for the clean Ag and for different EP-PTCDI coverages, acquired with a 4.2 keV  $\text{Ar}^+$  ion beam, total current  $< 10^{-12}$  A, and incident angle  $15^\circ$ .



**Fig. 2** (a) TOF-DRS spectra for EP-PTCDI deposited on Ag(111), the inset shows the integration areas used in (b); (b) TOF-DRS intensities *versus* evaporation time.

The clean surface spectrum (top one) shows the Ar single scattering (SS) peak (Ar atoms scattered with a single collision off a Ag atom) and the Ag direct recoil (DR) peak (Ag atoms emitted by a single collision event). The initial adsorption of EP-PTCDI molecules yield a spectrum where the above features are decreased and new H and C DR peaks appear. An Ar multiple scattering (MS) peak develops corresponding to collisions with both the atoms of the molecule and the substrate atoms. This spectrum (second from top) corresponds approximately to the surface condition of the image shown in panel b of Fig. 1. With further exposures, a full ML coverage is obtained (as shown in Panel c of Fig. 1), which is characterized by the complete disappearance of the Ar SS and the Ag DR peaks. Finally, the multilayer growth (panel d of Fig. 1) is characterized by the subsequent evolution of the MS peak, which decreases in intensity and shifts towards higher TOF (*i.e.* lower energies), coming now from Ar multiple collisions within the thicker organic layer, without seeing the Ag substrate. The evolution of the intensities delineating the stages of the growth, including the interface formation, is shown in panel b of Fig. 2. Note that the growth up to one ML is linear, indicating that the sticking coefficient, *i.e.* the ratio of the number of molecules that do adsorb on a surface to the total number of molecules that impinge upon that surface (inferred from the dependence of the intensity of the adsorbed molecules *vs.* the evaporation time at constant flux deposition) is constant up to the completion of the first monolayer. Combining these results with the STM observations we conclude that the growth rate is constant, without favouring 3D island formation until completion of the first monolayer. For coverage higher than one monolayer it is difficult to obtain this information with TOF-DRS.

The electronic properties associated with the different growth stages are illustrated by the UPS spectra shown in Fig. 3. At 1 ML 3 peaks (labelled i, ii, and iii) can be identified in the spectrum in a region close to the Fermi level (FL). At this stage, a rather strong modification of the binding energies of the HOMO and LUMO orbitals is expected due to the molecule-substrate interaction. Similar structures have been observed for PTCDA<sup>26</sup> and NTCDA<sup>27</sup> on Ag(111) and were assigned to the hybridization of the HOMO (ii–iii) and LUMO (i) orbitals with the Ag valence band. For the high coverage

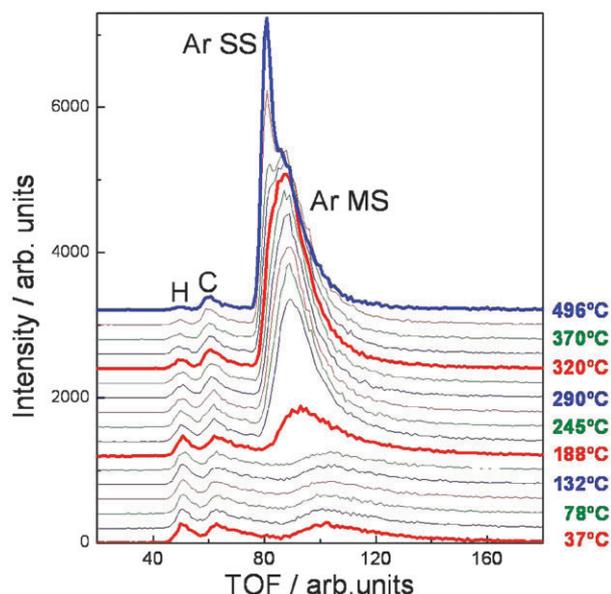


**Fig. 3** UPS spectra for clean Ag, and for EP-PTCDI films of 1 ML and 6 ML (multilayer) thick. The Ag Fermi level (FL) is also shown.

spectrum (6 ML) 2 peaks at 2.7 eV and 4.4 eV attributed to HOMO and more highly bound states and a strong attenuation of the photoemission intensity near Ag FL are observed. The HOMO orbital has a  $\pi$  character and is mainly located on the perylene core.<sup>15</sup> The corresponding binding energy is close to that observed for multilayers of DiMe-PTCDI,<sup>15</sup> and PTCDA.<sup>26</sup> Thus a transport gap similar to that of these perylene systems should be expected for thick EP-PTCDI films.

The knowledge of the thermal stability of the organic layer is important to study the interaction between consecutive layers and between the molecules and the substrate, and could be of interest for possible electronic applications where the temperature range preferred for device fabrication is from 50–150 °C.<sup>9</sup> This information on similar systems is very scarce and there are few systematic studies performed, usually at temperatures well below desorption.<sup>9,14,28</sup> In this work, the thermal stability of the organic film has been studied by TOF-DRS in a broad temperature range from room temperature to 500 °C. TOF-DRS spectra acquired for different sample temperatures are shown in Fig. 4. This experiment is complementary to standard TPD experiments, in the sense that here the information provided is the elemental composition remaining at the surface at a given temperature. The heating rate is slower than in TPD, typically 3 °C min<sup>-1</sup>.

The first spectrum (the lower one) is for an EP-PTCDI multilayer at 37 °C. All the peaks identified above remain unchanged until 150 °C, including the Ar MS peak that is the fingerprint of the multilayer. Above this temperature, the Ar MS peak increases and shifts to higher energies (lower TOF), indicating the desorption of the multilayer and the appearance of the substrate/organic interface layer. The intensities corresponding to integration of the relevant peak areas are shown in panel a of Fig. 5. We see that beyond 150 °C, the H and C DR peak intensities begin to decrease. The C DR peak decreases

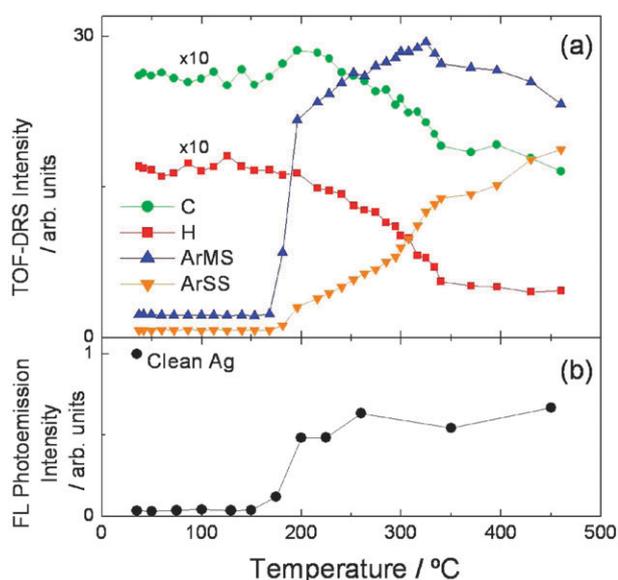


**Fig. 4** TOF-DRS spectra for different temperatures for a EP-PTCDI multilayer film on Ag(111).

down to about 60%, it becomes thinner and then remains constant, while the H DR peak decreases further. The AR SS peak shows up more clearly at 300 °C indicating that part of the substrate starts to be clean without species adsorbed on it.

Panel b of Fig. 5 shows the evolution of the UPS intensity measured at the Ag Fermi level. A clear correspondence with TOF-DRS is obtained, *i.e.* the UPS intensity at the FL remains unchanged up to 150 °C and increases just above this temperature (after desorption of the multilayer). For the UPS curve, the data point at RT gives the value of the intensity at the FL for clean Ag, which is used for normalization.

Complementary AES experiments confirm the desorption picture concluded from TOF-DRS measurements, and in



**Fig. 5** (a) Evolution of the TOF-DRS intensities with sample temperature for an EP-PTCDI multilayer deposited on Ag(111), and (b) of the photoemission intensity at the Fermi level.

particular indicate depletion of oxygen above 170 °C, not clearly resolved in TOF-DRS spectra.

From this information we conclude that near 170 °C the decomposition process begins, where the ethylpropyl chains and oxygen atoms desorb, leaving some substrate regions clean and some containing the perylene component of the molecule (or at least the C and H species of the perylene core).

## Conclusions

To summarize, we show that EP-PTCDI molecules undergo a self-assembly process on Ag(111) that starts near step edges and extends to the whole surface forming an ordered layer. Thus the existence of the additional end groups to the PTCDI molecules, does not hinder order at this stage. The coverage increases linearly with evaporation time, without evidencing major changes in the sticking coefficient until 1 ML is formed. Further exposure results in the stacking of similarly ordered islands of several layers. The film is stable up to 150 °C where a rapid desorption of the multilayer takes place, followed by a decomposition of the molecules in the interface, which leaves a C layer with a minor amount of H, which can only be removed by sputtering.

Further studies involving synchrotron radiation and STM measurements during the desorption process are being performed.

## Acknowledgements

We acknowledge support from ANPCyT (PME118, PICT 2003-14452, 2004-25959 and 2006-715), CONICET (PIP 5248), U. N. Cuyo (06-C202, 06-C261, and 06-C266), Fundación Antorchas and SeCyT (Argentina)—ECOS (France) program (no. A07E01).

## References

- 1 J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness and P. H. Beton, *Nature*, 2003, **424**, 1029–1031.
- 2 H. Graaf and D. Schlettwein, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 126104.
- 3 O. Ozcan, F. Yukruk, E. U. Akkaya and D. Uner, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, **71**, 291–297.
- 4 A. Dodabalapur, *Solid State Commun.*, 1997, **102**, 269–267.
- 5 W. R. Salaneck and J.-L. Brédas, *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 48–52.
- 6 G. Horowitz, *J. Mater. Res.*, 2004, **19**, 1946–1962.
- 7 S.-S. Sun and N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics: Mechanism, Materials and Devices*, CRC Press, 2005.
- 8 C. Rost, S. Karg, W. Reiss, M. A. Loi, M. Murgia and M. Muccini, *Synth. Met.*, 2004, **146**, 237–241.
- 9 J. P. Schmidtke, R. H. Friend, M. Kastler and K. Müllen, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 174704(1–6).
- 10 K. Balakrishnan, A. Datar, T. Naddo, J. Huang, R. Oitker, M. Yen, J. Zhao and L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 7390–7398.
- 11 H. Méndez, I. Thurzo and D. R. T. Zahn, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 045321(1–14).
- 12 K. Glöckler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Böhringer, R. Berndt and W.-D. Schneider, *Surf. Sci.*, 1998, **405**, 1–20.
- 13 R. Nowakowski, C. Seidel and H. Fuchs, *Surf. Sci.*, 2004, **562**, 53–64.
- 14 C. Seidel, A. H. Schäfer and H. Fuchs, *Surf. Sci.*, 2000, **459**, 310–322.
- 15 D. R. T. Zahn, G. N. Gavrila and G. Salvan, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1161–1232.

- 
- 16 J. Wayne Rabalais, *Principles and Applications of Ion Scattering Spectrometry*, Wiley Interscience, 2003.
  - 17 L. M. Rodríguez, J. E. Gayone, E. A. Sánchez, O. Grizzi, B. Blum, R. C. Salvarezza, L. Xi and W. M. Lau, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 7807–7813.
  - 18 F. S. Tautz, *Prog. Surf. Sci.*, 2007, **82**, 479–520.
  - 19 J. B. Gustafsson, H. M. Zhang and L. S. O. Johansson, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 155414(1–17).
  - 20 B. Krause, A. C. Dürr, F. Schreiber, H. Dosch and O. H. Seeck, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 3429–3434.
  - 21 J. C. Swarbrick, J. Ma, J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, J. N. O’Shea, N. R. Champness and P. H. Beton, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 12167–12174.
  - 22 Im Langenbroich 20–D-52428 Juelich, Germany <http://www.mateck.de/>
  - 23 ChemiePark, Areal A Sensientstrasse 3 D-06766 Wolfen, Germany.
  - 24 J. E. Gayone, R. G. Pregliasco, E. A. Sánchez and O. Grizzi, *Phys. Rev. B*, 1997, **56**, 4186–4193.
  - 25 L. M. Rodríguez, J. E. Gayone, E. A. Sánchez, H. Ascolani, O. Grizzi, M. Sánchez, B. Blum, G. Benitez and R. C. Salvarezza, *Surf. Sci.*, 2006, **600**, 2305–2316.
  - 26 Y. Zou, L. Kilian, A. Schöll, Th. Schmidt, R. Fink and E. Umbach, *Surf. Sci.*, 2006, **600**, 1240–1251.
  - 27 A. Bendounan, F. Forster, A. Schöll, D. Batchelor, J. Ziroff, E. Umbach and F. Reinert, *Surf. Sci.*, 2007, **601**, 4013–4017.
  - 28 R. T. Weitz, K. Amsharov, U. Zschieschang, E. Barrena Villas, D. K. Goswami, M. Burghard, H. Dosch, M. Jansen, K. Kern and H. Klauk, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 4637–4645.

## Stopping power of fluorides for low-velocity protons

L. N. Serkovic,\* E. A. Sánchez, O. Grizzi, J. C. Eckardt, G. H. Lantschner, and N. R. Arista  
*Centro Atómico Bariloche—CNEA, Instituto Balseiro—UNCuyo, CONICET, Avenida E. Bustillo 9500,  
 8400 San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina*

(Received 18 December 2006; revised manuscript received 14 June 2007; published 26 October 2007)

A combined experimental and theoretical study of the energy loss of protons in fluorides is presented. The measurements were performed in fresh  $\text{AlF}_3$  evaporated *in situ* on self-supported C foils, extending the low-energy range from 25 down to 0.7 keV. The transmission method is used in combination with time-of-flight spectrometry. The experimental stopping power increases almost linearly with the mean projectile velocity, showing a velocity threshold at about 0.1 a.u. These features are well reproduced by a model based on quantum scattering theory that takes into account the velocity distribution and the excitation of the active  $2p$  electrons in the  $\text{F}^-$  anions, and the properties of the electronic bands of the insulators. The model also reproduces the threshold behavior measured previously on LiF.

DOI: [10.1103/PhysRevA.76.040901](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.76.040901)

PACS number(s): 34.50.Bw, 78.20.Bh

The stopping of ions in matter has been a subject of investigation for many years and is the basis of many applications in materials science, radiation physics, and other areas. More recently, with the development of faster electronics, which require semiconductor devices produced by shallow ion implantation, its knowledge at low ion velocities has become critical.

In the case of metals, where the valence electrons can be modeled as a free electron gas (for instance, Al), the stopping power has been found to be proportional to the ion velocity in the low-energy range [1,2]. However, for the transition metals Cu, Ag, and Au, a departure from this velocity proportionality has been measured [3,4]. In these metals the number of target electrons contributing to the energy loss increases when the projectile velocities reach values large enough to excite the  $d$  electrons, thus generating a steeper dependence at ion velocities larger than some apparent threshold.

In the case of solid insulators, a departure from the linear dependence of the stopping power with the ion velocity (referred to also as the *threshold effect* [5]) was observed in grazing scattering of protons from flat LiF surfaces [6] and in backscattering of protons from LiF films evaporated on Au substrates [7]. The case of insulator materials is interesting because in this case it is expected that the large binding energy of the active electrons should produce a behavior similar to that measured in noble gases like He and Ne [5,8]. Surprisingly, the stopping power values measured for LiF showed an apparent threshold effect more similar to that of Au than to the noble gases. This effect was interpreted in terms of a reduced gap resulting from electron promotion effects [9].

In the present work, we provide experimental values for the stopping power of another fluoride,  $\text{AlF}_3$ , which is important for technological applications [10]. The observed behavior of the energy loss of protons in  $\text{AlF}_3$  is interpreted by means of a recent theoretical model based on calculations of the momentum transfer cross sections for the electron-ion

collisions using quantum scattering methods, which incorporates the energy gap of the insulator and the velocity distribution of the active  $\text{F}^- 2p$  electrons. A similar theoretical approach has been very recently used to explain the experimental trends of  $d$ -electron metals [4].

The measurements of the energy loss were performed by combining the transmission method with time-of-flight (TOF) analysis through very thin  $\text{AlF}_3$  layers evaporated *in situ* under ultrahigh-vacuum (UHV) conditions on self-supported carbon foils. Although the TOF method has a lower energy resolution than measurements performed with an electrostatic analyzer, its sensitivity is higher because it is a multichannel technique where both neutrals and ions can be collected. Ions and neutrals can also be measured separately for charge fraction experiments [11]. The approach allows measurements of stopping powers with fluences as low as  $10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup> per spectrum, thus producing only undetectable damage on the insulating films. This was corroborated by the concordant results obtained on the same target at the beginning and the end of extended measurement series.

The UHV chamber is connected to an ion accelerator working from 0.5 to 100 keV [12].  $\text{H}^+$  and  $\text{H}_2^+$  ion beams were produced in a radio-frequency source, mass-analyzed by a magnet, and finally collimated to a typical angular divergence below  $0.1^\circ$  with several movable slits to areas ranging from 0.1 to 2 mm<sup>2</sup>. For TOF measurements, the ion beam was pulsed with pairs of parallel plates at frequencies of about 40 kHz, resulting in resolution times of  $\sim 30$ –200 ns for proton energies from 1 to 20 keV, respectively. The current densities for the continuous and the chopped beams were below 500 and 1 pA/mm<sup>2</sup>, respectively. The detection is performed by a channeltron electron multiplier located at the end of a 1.586-m-length drift tube fixed at a scattering angle of  $0^\circ$  with an angular acceptance of  $\sim 0.2^\circ$ .

The C foils of nominally  $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  thickness were bought from ACF Metals [13]. We used two C foils of the same lot, obtaining very similar results. The thickness of the C foils was measured with a calibrated Autoprobe CP atomic force microscope (AFM) from Park Scientific Instruments, and also by normalizing the energy loss results taken at

\*serkovic@cab.cnea.gov.ar

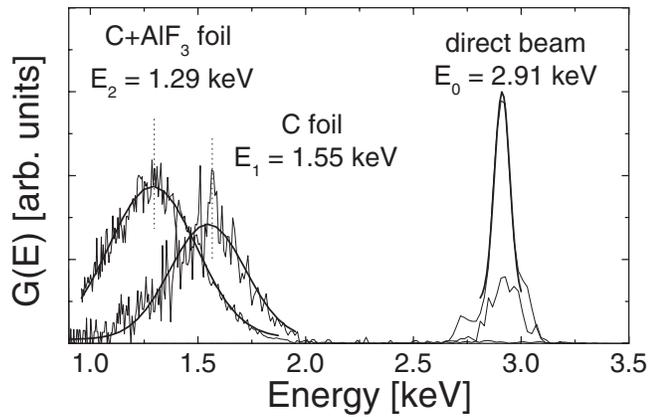


FIG. 1. Energy spectra for 2.9 keV  $H^+$  passing through a 280 Å C foil and through a 280 Å C+230 Å  $AlF_3$  foil. The energy spectra for the corresponding direct beams are also shown.

9 keV with the stopping power values obtained with the SRIM 2003 program [14]. The result was  $280 \pm 50$  Å.

Fluoride depositions were performed from a Knudsen cell charged with anhydrous  $AlF_3$  [15] on one of the C foils. The cell was carefully degassed and shuttered to avoid sample contamination. Pressures in the  $10^{-9}$  Torr range were kept throughout the evaporation and the measurements. The deposition speed and the evaporated mass were monitored *in situ* by a quartz crystal balance of a known aperture placed on the sample holder. The thickness of the  $AlF_3$  film was measured with the AFM, giving a thickness of  $230 \pm 50$  Å. This allowed us to check that the film density was similar to that of the bulk material (within an error of 15%). The stoichiometry and the dielectric properties of the evaporated film were checked by TOF direct recoil spectroscopy, Auger electron spectroscopy, and electron energy loss spectroscopy [11,15].

TOF spectra were measured for the direct beam, for the beam transmitted through C self-supporting foils, and for the beam transmitted through the C foil with a layer of  $AlF_3$ . The projectile energies ranged from 0.7 to 28 keV. The TOF spectra were converted into energy distributions and corrected by the energy dependence of the channeltron efficiency fitted from Ref. [16]. As an example, Fig. 1 shows the energy spectra for 2.9 keV protons transmitted through a 280 Å C foil, and after evaporating 230 Å of  $AlF_3$  on the back of the C foil. For this case, the energy losses are 1.34 keV (4.8 eV/Å) in the C foil and 0.26 keV (1.2 eV/Å) in the  $AlF_3$  film. As can be seen from the beam profile, also included in the figure, the experimental resolution does not introduce significant uncertainties in the energy loss determinations.

The summary of the measured energy loss as a function of the incoming energy for C and C+ $AlF_3$  is presented in Fig. 2 together with the results obtained for the  $AlF_3$  film. The data were obtained in the following way. (1) A set of measurements for the pure C foil was obtained and the data fitted with a polynomial. (2) A similar data set after evaporation of the  $AlF_3$  was measured, with frequent measurements on the other pure C foil used as reference. The difference between the data points measured for C+ $AlF_3$  and the polynomial provided the energy loss data in the fluoride. Each data set is

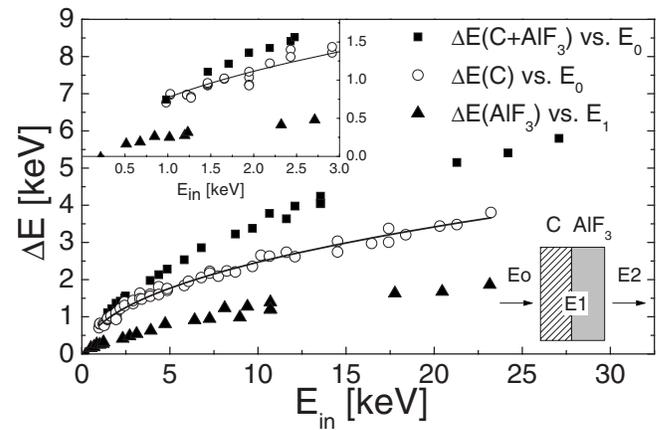


FIG. 2. Energy loss measured in C and C+ $AlF_3$  thin foils. The line corresponds to a polynomial fit of the energy loss in C. The energy loss in  $AlF_3$  has been obtained by subtracting the C polynomial fit from the C+ $AlF_3$  values. Inset: Span of the very low-energy region.

then plotted in Fig. 2 versus the incoming proton energy in each layer ( $E_0$  for the pure C foil and  $E_1$  in the fluoride).

The results for pure C were in very good agreement with those presented previously by other authors [17], and show the well-known proportionality of the stopping with the mean ion velocity in the foil [ $\langle v \rangle = (v_{out} + v_{in})/2$ ], without any apparent threshold. These data together with a detailed description of the setup and charge fraction measurements for C and Au foils will be reported in a forthcoming presentation.

With the aim of comparing stopping values for different materials, we evaluate the stopping cross sections per atom (SCS) obtained for C,  $AlF_3$ , and LiF (from Ref. [7]), using target atomic densities equal to  $1.13 \times 10^{23}$ ,  $0.89 \times 10^{23}$ , and  $1.22 \times 10^{23}$  atoms/cm<sup>3</sup>, respectively. The stopping cross section values for the fluoride samples are very similar, as one would expect for ionic insulators where the behavior of the stopping at low energies is dominated by the 2*p* electrons [18] provided by the  $F^-$  anions. The stopping values of these insulators are about one-third lower than those of the C sample.

The dependence of the stopping power for  $AlF_3$  and LiF (taken from Refs. [7,19]) as a function of the mean projectile velocity are shown in Fig. 3. The experimental method used in the present work allowed us to extend the measurement of the stopping on fluorides down to  $\sim 0.1$  a.u., showing a clear threshold around this velocity, and a linear dependence of the stopping power.

The effects of deviations of the experimental stopping power results from the velocity proportionality have been commented on by several authors, but, as stressed in Ref. [19], there is not, up to now, a model that could describe the velocity threshold, nor the stopping power behavior in insulators at low projectile energies. In this work, an approach is made at taking account of these characteristics.

The theoretical analysis of the energy loss of slow ions in solids considers the energy loss in collisions with target nuclei and the excitation of the valence electrons by the moving ion with velocity  $v$ . Under the present experimental condi-

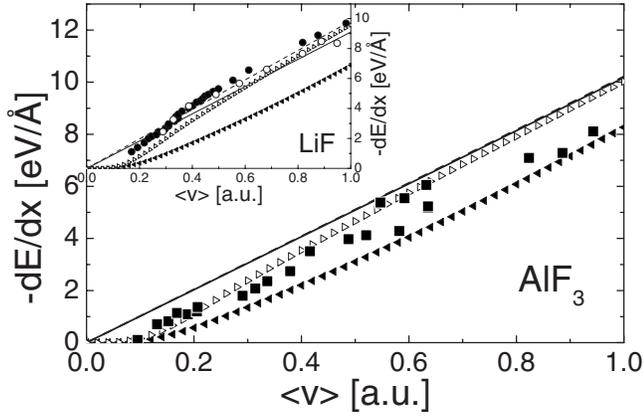


FIG. 3. Stopping power values for  $\text{AlF}_3$  measured (■) as a function of the mean projectile velocity. The lines show the calculations of the stopping power using the phase shifts taken from the DFT model (---), and those calculated here from the nonlinear approach (—) with  $U=0$  eV. The open and solid triangles show the corresponding calculation for  $U=10.8$  eV. Inset: Similar calculations performed for  $\text{LiF}$  with  $U=0$  and 14 eV, compared to experimental values of proton projectiles taken from Refs. [7] (●) and [19] (○).

tions, zero exit angle with very low angular acceptance, the trajectories of the particles traversing the foils should be almost rectilinear; strong interactions with target nucleus will cause the particles to be emitted at larger angles, out of the detector acceptance. So, the contribution of nuclear (elastic) energy loss can be neglected as compared to electronic excitations, and only the latter will be considered here.

The interaction of the moving ion with target electrons produces a stopping force which, for  $v < v_0$  (with  $v_0$  the Bohr velocity) may be expressed as

$$-\frac{dE}{dx} = Qv, \quad (1)$$

where  $Q$  is the value of the stopping coefficient. A more general expression for a slow ion moving in a system of electrons described by a velocity distribution  $F(v_e)$  is given by [20,21]

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi}{3}nv \int_0^\infty v_e^4 \sigma_{\text{tr}}(v_e) \left( -\frac{dF(v_e)}{dv_e} \right) dv_e, \quad (2)$$

where  $n$  is the electron density and  $\sigma_{\text{tr}}$  is the transport or momentum-transfer cross section (TCS), calculated, according to the scattering theory, as

$$\sigma_{\text{tr}} = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta, \quad (3)$$

where  $f(\theta)$  is the scattering amplitude given by

$$f(\theta) = \frac{\hbar}{mv_r} \sum_l (2l+1) e^{i\delta_l} \sin(\delta_l) P_l(\cos \theta). \quad (4)$$

Here  $v_r$  and  $\theta$  are the relative ion-electron velocity and the scattering angle in the center of mass system, and  $\delta_l$  is the

phase shift corresponding to the scattering of waves with angular momentum  $l$ .

The described TCS method may be modified in order to take into account a possible energy threshold  $U$  in the electronic excitations. For this purpose, and following Ref. [3], we define a *restricted* transport cross section  $\sigma_{\text{tr}}^*$  by

$$\sigma_{\text{tr}}^* = \sigma_{\text{tr}}^*(v, v_r, U) = 2\pi \int_{\theta_{\min}(v, v_r, U)}^\pi |f(\theta)|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta, \quad (5)$$

where we have introduced a minimum scattering angle  $\theta_{\min}$ , which in the usual model for zero-gap materials (metals) is taken as zero ( $U=0$ ).

In the case of materials with a finite energy gap  $U$ , we must reconsider the calculation to take into account only those processes that provide energy transfers  $\Delta E \geq U$ . The connection between  $\theta_{\min}$  and  $U$  may be obtained by considering that a scattering angle  $\theta$  is associated with an energy transfer  $\Delta E$  in the laboratory system given by [20,21]

$$\Delta E(\theta) = mv_r(1 - \cos \theta). \quad (6)$$

Therefore, the minimum scattering angle  $\theta_{\min}$ , corresponding to energy transfers larger than  $U$ , is determined by the condition  $\Delta E(\theta_{\min}) = U$ , which yields  $\cos \theta_{\min} = 1 - U/mv_r$ . Then, in the case of insulators, or other materials with significant band gaps, the energy loss expression of Eq. (1) contains a velocity-dependent stopping coefficient given by

$$Q = \frac{4\pi}{3}n \int_0^\infty v_e^4 \sigma_{\text{tr}}^*(v, v_e, U) \left( -\frac{dF(v_e)}{dv_e} \right) dv_e. \quad (7)$$

For the case of ionic compounds like  $\text{AlF}_3$  and  $\text{LiF}$ , the valence band is formed by the  $2p$  orbitals of the  $\text{F}^-$  anion. Taking into account the atomiclike character of these orbitals, the electron velocity distribution  $F(v_e)$  has been calculated using the method described by Ponce in Ref. [22].

For the phase shifts  $\delta_l$ , we have considered two different approaches. On one hand, we used a model that considers the stopping medium as a homogeneous electron gas, and calculates the values of  $\delta_l$  for each ion atomic number  $Z_1$  using the density functional theory (DFT) [23]; this model has shown good agreement with experiments in the case of ideal metals (like aluminum) and transition metals with localized  $d$  electrons (Cu, Ag, and Au) [3,4]. The use of this approach has been extended to semiconductors [2] and compounds [24] with surprisingly good results, although for the moment no clear proof of the conditions of applicability is available. Following this approximation, we used the tabulated results for the phase shifts obtained by Puska and Nieminen [23] using the  $r_s$  values of both fluorides (1.446 a.u. for  $\text{AlF}_3$ , and 1.5 a.u. for  $\text{LiF}$ ). On the other hand, we used an alternative method to calculate the phase shifts, which does not assume the free electron picture. In this case, we determined the phase shifts by direct numerical integration of the radial Schrödinger equation [25] using the mean velocity of the  $\text{F}^-$   $2p$  electrons (2 a.u.). This provides a more atomistic ap-

proach which may be considered more adequate to describe the localized atomiclike behavior of the  $F^- 2p$  ions in our fluorides.

The comparison of the stopping power calculated using both phase shift methods with the experimental data of  $AlF_3$  and  $LiF$  is presented in Fig. 3. Calculations for both compounds were made assuming zero energy gaps as well as using their respective gap values (10.8 eV for  $AlF_3$  and 14 eV for  $LiF$ ).

Within the present model the threshold velocity value, i.e., the ion velocity where the theoretical curve crosses the  $x$  axis, is given by the equation  $\cos \theta_{\min} = 1 - U/mv v_m$  with  $\theta_{\min} = \pi$ . Therefore, by taking into account the corresponding gap, the threshold ion velocity for the  $AlF_3$  case becomes 0.1 a.u., in good agreement with our experimental data. In the case of  $LiF$ , the experimental energy threshold is not so well determined but the trend of the points appears to indicate a fair agreement with the theoretical value (0.13 a.u.).

The comparison between the experimental results and the present model shows that not only are the velocity thresholds well explained, but also the general behavior of the stopping power versus projectile velocity is fairly well reproduced.

This is compatible with the simple picture where the valence electrons in large-band-gap insulators behave like free electrons once the minimum excitation energy transferred by the incoming projectile is larger than the band gap energy.

In summary, the present energy loss measurements of low-velocity protons in  $AlF_3$  show a well-defined threshold at  $v \approx 0.1$  a.u., and, starting from there, an almost linear increase with the mean projectile velocity  $\langle v \rangle$ . A model that explains the threshold behavior and the main features of the stopping curve in high-band-gap insulators is presented. It considers the  $F^- 2p$  electrons present in both fluorides as responsible for the low-energy behavior and the magnitudes of the band gap for each compound as the determining quantities. The model, which contains no free parameters, yields a good description of the experimental results for both  $AlF_3$  and  $LiF$ .

We acknowledge partial financial support from ANPCyT (Grants No. PICT 03-14452, No. PME 118, and No. R122/02), CONICET (Grant No. PIP 5248), Fundación Antorchas, and Universidad Nacional de Cuyo (Grant No. 06-C202).

- 
- [1] J. Lindhard, K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. **28**, 8 (1954).
- [2] P. M. Echenique, R. M. Nieminen, J. C. Ashley, and R. H. Ritchie, Phys. Rev. A **33**, 897 (1986).
- [3] J. E. Valdés, J. C. Eckardt, G. H. Lantschner, and N. R. Arista, Phys. Rev. A **49**, 1083 (1994).
- [4] E. A. Figueroa, E. D. Cantero, J. C. Eckardt, G. H. Lantschner, J. E. Valdés, and N. R. Arista, Phys. Rev. A **75**, 010901(R) (2007).
- [5] D. Semrad, Phys. Rev. A **33**, 1646 (1986).
- [6] C. Auth, A. Mertens, H. Winter, and A. Borisov, Phys. Rev. Lett. **81**, 4831 (1998).
- [7] M. Draxler, S. P. Chenakin, S. N. Markin, and P. Bauer, Phys. Rev. Lett. **95**, 113201 (2005).
- [8] R. Golser and D. Semrad, Phys. Rev. Lett. **66**, 1831 (1991).
- [9] K. Eder, D. Semrad, P. Bauer, R. Golser, P. Maier-Komor, F. Aumayr, M. Peñalba, A. Arnau, J. M. Ugalde, and P. M. Echenique, Phys. Rev. Lett. **79**, 4112 (1997).
- [10] J. Pinkas and H. W. Roesky, J. Fluorine Chem. **122**, 125 (2003).
- [11] J. O. Lugo, E. C. Goldberg, E. A. Sánchez, and O. Grizzi, Phys. Rev. B **72**, 035432 (2005).
- [12] J. E. Gayone, R. G. Pregliasco, G. R. Gómez, E. A. Sánchez, and O. Grizzi, Phys. Rev. B **56**, 4186 (1997).
- [13] ACF Metals, 2239 E. Kiendale Road, Tucson, Arizona 85719, USA.
- [14] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, computer code SRIM 2003 (2003); <http://www.srim.org/SRIM/SRIMLEGL.htm>.
- [15] E. A. Sánchez, G. G. Otero, N. Tognalli, O. Grizzi, and V. H. Ponce, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **203**, 41 (2003).
- [16] G. E. Iglesias and J. O. McGarity, Rev. Sci. Instrum. **42**, 1728 (1971).
- [17] E. P. Arkhipov and Y. V. Gott, Sov. Phys. JETP **29**, 615 (1969).
- [18] A. Arnau, M. S. Gravielle, J. E. Miraglia, and V. H. Ponce, Phys. Rev. A **67**, 062902 (2003).
- [19] S. P. Møller, A. Csete, T. Ichioka, H. Knudsen, U. I. Uggerhøj, and H. H. Andersen, Phys. Rev. Lett. **93**, 042502 (2004).
- [20] L. de Ferrariis and N. R. Arista, Phys. Rev. A **29**, 2145 (1984).
- [21] P. Sigmund, Phys. Rev. A **26**, 2497 (1982).
- [22] V. H. Ponce, At. Data Nucl. Data Tables **19**, 64 (1977).
- [23] M. J. Puska and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **27**, 6121 (1983).
- [24] M. Peñalba, J. I. Juaristi, E. Zárate, A. Arnau, and P. Bauer, Phys. Rev. A **64**, 012902 (2001).
- [25] N. R. Arista, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **195**, 91 (2002).