

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

**ESPECTROSCOPIAS DE IONES, DE ELECTRONES Y  
DE ÁTOMOS NEUTROS APLICADAS AL ESTUDIO DE  
AUTOENSAMBLADOS DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS  
EN SUPERFICIES**

**Leonardo Salazar Alarcón**  
**Doctorando**

**Dr. Oscar Grizzi**  
Director

**Miembros del Jurado**

Dr. Javier Fuhr (Centro Atómico Bariloche)  
Dr. Julio Guimpel (Instituto Balseiro)  
Dr. Gerardo Lantschner (Centro Atómico Bariloche)  
Dr. Ricardo Vidal (INTEC Santa Fe)

Marzo de 2014

Colisiones Atómicas – Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro  
Universidad Nacional de Cuyo  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Argentina



A mi familia

A mis amigos

A mis maestros



# Índice de símbolos

- UHV: “*Ultra High Vacuum*”; Ultra alto vacío
- CAD: “*computer-aided desing*”; Diseño asistido por computador
- CAE: “*Constant Analyzer Energy*”; Energía de análisis constante
- CRR: “*Constant Retard Ratio*”; Relación de retardo constante
- TOF-DRS: “*Time of Flight-Direct Recoil Spectroscopy*”; Espectroscopía de tiempo de vuelo con átomos emitidos
- AES: “*Auger Electron Spectroscopy*”; Espectroscopía de electrones Auger
- Ar SS: “*Argón Single Scattering*”; Dispersión simple de Argón
- Ar MS: “*Argón Multiple Scattering*”; Dispersión múltiple de Argón
- EELS: “*Electron Energy Loss Spectroscopy*”; Espectroscopía de pérdida de energía de electrones
- HEELS: “*High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*”; Espectroscopía de pérdida de energía de electrones lentos de alta resolución
- LEED: “*Low Energy Electron Diffraction*”; Difracción de electrones lentos
- RHEED: “*Reflection high-energy electron diffraction*”; Difracción de electrones reflejados de alta energía
- GISAXS: “*Grazing-incidence small-angle X-ray scattering*”; Dispersión de rayos X en incidencia rasante
- TEAS: “*Thermal Energy Atom Scattering*”; Dispersión de átomos de energía térmica
- GIFAD: “*Grazing Incidence Fast Atom Diffraction*”; Difracción de átomos rápidos en incidencia rasante
- FAD: “*Fast Atom Diffraction*”; Difracción de átomos rápidos

- IRRAS: “*Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*”; Espectroscopía de absorción y reflexión infrarroja
- ISS: “*Ion scattering Spectroscopy*”; Espectroscopía de dispersión de iones
- SIMS: “*Secondary Ion Mass Spectroscopy*”; Espectroscopía de masas de iones secundarios
- UPS: “*Ultraviolet photoelectron spectroscopy*”; Espectroscopía de fotoelectrones ultravioleta
- TPA: “*Terephthalic Acid*”; Ácido tereftálico
- DFT: “*Density Functional Theory*”; Teoría de funcional densidad
- MCP: “*Micro Channel Plate*”; Sensor sensible a la posición
- SAM: “*Self Assembled MonoLayer*”; Monocapa autoensamblada
- FCC: “*Face Centered Cubic*”; Cúbico centrado en las caras
- BDMT: 1,4 Bencenodimetanotiol
- C2: Etanotiol
- C3: Propanotiol
- C6: Hexanotiol
- DP3: Dipropil disulfuro

# Índice de contenidos

Índice de símbolos	v
Índice de contenidos	vii
Índice de figuras	xi
Índice de tablas	xxi
Resumen	xxiii
Abstract	xxvii
<b>1. Introducción General</b>	<b>1</b>
<b>2. Técnicas Experimentales Utilizadas</b>	<b>5</b>
2.1. Resumen . . . . .	5
2.2. Descripción Integral del Laboratorio Kevatrito: sistemas principales . .	5
2.3. Espectroscopía de dispersión de iones y átomos por tiempo de vuelo . .	8
2.3.1. Resolución temporal del haz de iones . . . . .	10
2.3.2. Espectros de Tiempo de Vuelo . . . . .	11
2.4. Espectroscopía de electrones Auger . . . . .	13
2.4.1. El efecto Auger . . . . .	13
2.4.2. Analizador de electrones . . . . .	14
2.4.3. Sistema de adquisición de datos . . . . .	15
2.4.4. Espectro Auger . . . . .	16
2.5. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) . . . . .	17
2.5.1. Monocromador de electrones . . . . .	18
2.5.2. EELS de baja resolución (excitación electrónica) . . . . .	20
2.5.3. EELS de alta resolución (vibraciones moleculares) . . . . .	21
2.5.4. Espectro HREELS e EELS . . . . .	21
2.6. difracción de Electrones - LEED . . . . .	23
2.6.1. El patrón de LEED . . . . .	25

2.7. Difracción de átomos a incidencia rasante, GIFAD (grazing incidence fast atom diffraction) . . . . .	26
2.7.1. TOF en LiF . . . . .	30
2.7.2. El Patrón GIFAD . . . . .	30
2.8. Preparación de Superficies . . . . .	31
2.8.1. Motorización del movimiento del manipulador . . . . .	32
2.8.2. Cañón de iones para limpieza . . . . .	32
2.8.3. Ejemplos de caracterización de superficies puras . . . . .	34
2.9. Conclusión del capítulo . . . . .	35
<b>3. Adsorción y Autoensamblados de Alcanotioles en GaAs(110)</b>	<b>37</b>
3.1. Resumen . . . . .	37
3.2. Adsorción . . . . .	38
3.3. Estabilidad térmica de las películas de tior en GaAs (110) . . . . .	42
3.3.1. Desorción de C2 (etanotiol) . . . . .	42
3.3.2. Desorción de C6 (hexanotiol) . . . . .	43
3.4. Efecto del largo de la cadena . . . . .	45
3.5. Propanotiol vs Dipropil disulfuro . . . . .	45
3.6. Conclusión del capítulo . . . . .	48
<b>4. Adsorción y estabilidad térmica de 1,4 bencenodimetanotiol sobre superficies de Au (111), Ag (111), Cu (111) e InP (110) desde fase vapor</b>	<b>49</b>
4.1. Resumen . . . . .	49
4.2. Experimento . . . . .	50
4.2.1. Caracterización de las superficies iniciales . . . . .	50
4.3. Adsorción de BDMT en Au . . . . .	52
4.3.1. Adsorción de BDMT en Ag . . . . .	57
4.4. Adsorción de BDMT en superficies de Cu a temperatura ambiente . . . . .	62
4.5. Adsorción de BDMT en InP (110). . . . .	63
4.6. Adsorción de BDMT a 250K: . . . . .	66
4.7. Estabilidad térmica de la capa de BDMT . . . . .	69
4.8. Conclusión del capítulo . . . . .	74
<b>5. Auto ensamblados de ditiolos en Au y Ag a bajo recubrimiento: Orden cristalino y propiedades electrónicas</b>	<b>77</b>
5.1. Resumen . . . . .	77
5.2. Análisis del recubrimiento por AES . . . . .	78
5.3. Orden cristalino en la fase de baja exposición de BDMT . . . . .	81

---

5.4. Corrimiento de la función trabajo de Au(111) y Ag(111) versus exposición de BDMT . . . . .	84
5.4.1. Método utilizado para medir la función trabajo en superficies de Au y Ag Puras . . . . .	86
5.4.2. Evolución con la exposición . . . . .	88
5.5. Modificación de la excitación electrónica del sustrato por la adsorción de BDMT a baja dosis. . . . .	89
5.6. Cálculos DFT . . . . .	94
5.7. Conclusión del capítulo . . . . .	96
<b>6. Implementación de la Técnica GIFAD: primeras mediciones</b>	<b>99</b>
6.1. Resumen . . . . .	99
6.2. Historia de la técnica . . . . .	100
6.2.1. Superficie modelo para GIFAD: LiF(100) . . . . .	101
6.3. Coherencia del haz incidente . . . . .	101
6.4. Cristalografía de la superficie . . . . .	104
6.4.1. Distancia entre máximos y su relación con el parámetro de red .	106
6.5. La intensidad de los patrones y su relación con el potencial de la superficie	107
6.5.1. El modelo de “Hard Wall” . . . . .	107
6.6. Conclusión del capítulo . . . . .	110
<b>7. Conclusiones Generales</b>	<b>111</b>
<b>A. Sistemas de adquisición de datos</b>	<b>115</b>
<b>B. Analizador de electrones</b>	<b>119</b>
B.1. Corrección de los efectos de borde . . . . .	125
<b>C. Monocromador de Electrones</b>	<b>137</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>145</b>
<b>Publicaciones asociadas</b>	<b>155</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>157</b>



# Índice de figuras

2.1. Acelerador de iones y cámaras de vacío en el laboratorio de superficies “Kevatrito”. Se indica la función relevante de cada cámara. . . . .	6
2.2. (A)Esquema de colisiones binarias que son de interés para TOF-ISS. (B) TOF-DRS . . . . .	9
2.3. Simulación del tren de partículas en un sistema de “bunching”. . . . .	11
2.4. Espectro típico de dispersión de iones para una muestra de plata cubierta parcialmente con H y C. . . . .	12
2.5. Esquema del experimento e ilustración del proceso de emisión Auger: (a) átomo ionizado en la capa K producto de la colisión con el haz de electrones primarios, (b) Mecanismo Auger por el cual se llena el hueco de la capa K, la diferencia de energía es usada por el electrón de la capa L1 que resulta emitido (electrón Auger) $KL_1L_2$ . . . . .	14
2.6. Ilustraciones del analizador de electrones esférico de paso simple montado en la cámara principal, imagen del CAD, una simulación de campo eléctrico a partir del modelo CAD, y una fotografía del montaje final sobre la plataforma rotatable. . . . .	15
2.7. Esquema en bloques del sistema de control y de adquisición de datos. . . . .	16
2.8. Espectro Auger normal y 1ª derivada para muestras de Au y Ag limpias, y en las cuales ha sido depositada una capa de moléculas de BDMT. . . . .	17
2.9. Fuente de electrones monocromatizada para EELS y HREELS, y sistema de montaje y desplazamiento en UHV. . . . .	19
2.10. Geometría de trabajo en un experimento de EELS, se indica la penetración típica de los electrones. . . . .	20
2.11. Espectro de pérdida de energía asociado a excitaciones electrónicas en muestras de Au y Ag limpias. . . . .	21
2.12. Esquema de dispersión por el cual los electrones incidentes interactúan con los dipolos eléctricos de la superficie de estudio. . . . .	22

2.13. Espectro de pérdida de energía para electrones de 7.15 eV (HREELS) en la superficie Cu(100)cubierta con moléculas TPA (ácido tereftálico). Los espectros fueron tomados antes y después del recocido de la superficie cubierta con moléculas . . . . .	22
2.14. Geometría experimental para LEED. Los electrones del cañón de electrones se dirigen hacia la muestra conectada a tierra en incidencia normal. Los electrones retro-dispersados inelásticamente son filtrados (o rechazados) por las grillas mientras que los electrones retro-dispersados elásticamente son enfocados hacia la pantalla de fósforo. Los electrones dispersados elásticamente son finalmente acelerados a través del potencial de la pantalla que permite observar el patrón de difracción. . . . .	23
2.15. Esquema del equipo LEED existente en el laboratorio. . . . .	24
2.16. Patrones de difracción LEED para Au (111), Ag (111) y patrones simulados en LEEDpat. Para Au(111) se observa el patrón correspondiente a la reconstrucción de la superficie llamada herringbone, mientras que en Ag se observa un patrón de difracción sin reconstrucción. . . . .	25
2.17. Posición en el rango de energía y longitud de onda de la radiación incidente que ocupa la técnica GIFAD dentro de todas las técnicas de difracción que se utilizan en ciencia de superficies. La banda sombreada muestra el rango para el cual la longitud de onda de la radiación incidente y el parámetro de red interatómico típico de un cristal coinciden. Esquema de la geometría de colisión típica en GIFAD para una superficie LiF(100). [1] . . . . .	27
2.18. Esquema general del equipo construido para realizar GIFAD y TOFDRS en Bariloche . . . . .	28
2.19. Equipos utilizados para la realización de mediciones GIFAD. Se detallan los componentes principales para la técnica GIFAD 1. Cañón de iones, 2. Cámara de neutralización, 3. Cámara de interacción, 4. Manipulador de la muestra, 5. Sensor sensible a la posición (MCP) y 6. Tubo de tiempo de vuelo. . . . .	29
2.20. Espectros TOF para Ar dispersado en LiF(100) a lo largo de diferentes direcciones acimutales. A la derecha se muestra la integral de los picos de átomos de F y Li emitidos. Las variaciones observadas permiten identificar las direcciones acimutales principales $\langle 110 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$ . . . . .	30
2.21. Cambio de la distribución medida en función de la energía del proyectil incidente, se aprecia cómo se pasa de un régimen de dispersión clásica a alta energía (9 keV) a uno de dispersión cuántica a baja energía (0.75 keV). [1] . . . . .	31

2.22. Foto del manipulador donde se muestra la motorización implementada en los ángulos polares y acimutales. . . . .	33
2.23. Esquema CAD del cañón de limpieza . . . . .	33
2.24. Simulación Simion de la lente del cañón de limpieza. . . . .	34
2.25. Espectros TOF-DRS medidos a 20° de incidencia para las superficies puras usadas en la tesis. . . . .	35
3.1. Evolución de espectro TOF-DRS con la exposición a los vapores de etanotiol sobre GaAs (110). El espectro de color negro corresponde a la superficie limpia. . . . .	39
3.2. Vista esquemática del cristal GaAs(110). Método de integración de los picos de H,C y sustrato. . . . .	40
3.3. Intensidad de picos de H, C y del sustrato en función de la exposición (dosis) para C2/GaAs (110). Comparación con la cinética de adsorción de C6/Au(111)[2]. . . . .	41
3.4. Intensidad de picos de H en función de la exposición para etanotiol, propanotiol y DP3 sobre GaAs(110) . . . . .	41
3.5. Dependencia de las áreas de los picos de H, C, S, Ga y As con la temperatura para C2 sobre GaAs (110). Derivada de la intensidad en función de la temperatura . . . . .	42
3.6. Dependencia de la intensidad del pico de H con la temperatura del sustrato para diferentes recubrimientos iniciales de C6 sobre GaAs. (a) Las curvas se normalizaron a las intensidades de Ga y As de la superficie limpia. (b) Se normalizaron a 375 K. . . . .	44
3.7. derivadas de las intensidades de H para C6 sobre GaAs para diferentes coberturas iniciales en función de la temperatura. . . . .	45
3.8. Dependencia de la intensidad de H, normalizado a 373 K, con la temperatura para diferentes tioles. . . . .	46
3.9. (Dependencia de las intensidades de H con la temperatura para propanotiol y dipropil disulfuro sobre GaAs (110) normalizadas a la muestra limpia (a), normalizadas a 375 K (b) . . . . .	47
3.10. Comparación de los espectros de dipropil disulfuro y propanotiol después de la adsorción (a) y después de la desorción (b). . . . .	47

4.1. Conjunto de espectros TOF-DRS tomados en Ag lo largo de diferentes ángulos acimutales con iones de Argón de 4.2 keV. El ángulo de incidencia se mantiene a $20^\circ$ respecto del plano de la superficie. Los átomos de Ag emitidos sólo son observados a ángulos acimutales donde la distancia inter-atómica es larga ( $\langle\langle -2\ 1\ 1 \rangle\rangle$ ). La ausencia de otros picos a la izquierda del pico principal es característica de una superficie limpia. (B) Espectros característicos de TOF para iones de argón de 4.2 keV dispersados sobre Au (111) a lo largo de dos acimutales diferentes. Note la ausencia de la señal de Au en la dirección más compacta a causa de los efectos de sombra. . . . .	51
4.2. Espectro TOF-DRS para InP(110) tomado a $\theta = 5^\circ$ y $\theta = 20^\circ$ de incidencia. . . . .	52
4.3. Espectro característico para iones de $Ar^+$ de 4.2 keV dispersados sobre Au (111) expuesto a diferentes dosis de BDMT. (a) Para $\theta = 20^\circ$ de incidencia, (b) para $\theta = 5^\circ$ de incidencia. (c) Intensidad de blancos primarios de H, C y Au vs exposición, junto con la intensidad de Ar dispersado en S. . . . .	53
4.4. Diagrama esquemático de la geometría de dispersión para configuraciones moleculares paralelas a la superficie (figura de arriba) y fase parada con S expuesto a la interface con el vacío (figura de abajo). . . . .	55
4.5. Espectros TOF-DRS característicos obtenidos con Kr a 3.1kV sobre BDMT/Au(111) a diferentes ángulos de incidencia (de abajo hacia arriba $8^\circ, 10^\circ, 12^\circ, 14^\circ$ y $20^\circ$ ). . . . .	56
4.6. (A) la contribución de dispersión de Ar a 4,2 keV sobre una superficie limpia de Au, para las exposiciones de 165 L (fase acostada) y para 800 kL (fase parada). La contribución de los blancos primarios se restó de los espectros. (B) Las simulaciones de los espectros de dispersión de Ar con SRIM 2006 [3] para Au amorfo y Au cubierto de Capas BDMT a 5 Å(fase acostada), 10 Å(fase parada) y 15 Å(fase acostada más fase parada). La simulación fue normalizada a la contribución de Ar de la superficie limpia. . . . .	58
4.7. Espectros TOF-DRS de Ag(111) para diferentes exposiciones de BDMT. Muestra a temperatura ambiente. . . . .	59
4.8. (A) espectros TOF-DRS medidos a $20^\circ$ de incidencia y a lo largo de diferentes acimutales de Ag (111) cubierta con moléculas BDMT en la fase acostada (ambos átomos de S unidos a la superficie). . . . .	59

4.9. Espectros TOF-DRS para Au (111) (a) y para Ag (111) (b) adquiridos a 5° de incidencia y con diferentes exposiciones de BDMT. Nótese la ausencia de la contribución debida al S a exposiciones bajas y su presencia a exposiciones altas. . . . .	60
4.10. Espectros TOF-DRS para BDMT/Au (111) (condición de saturación, espectro inferior) y de $\approx 0.3$ monocapa de S depositado sobre Au (111) para formar la super-estructura ( $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ ) vista por LEED (parte superior de la figura). . . . .	61
4.11. Espectros TOF-DRS para BDMT en Cu (111). (A): espectros tomados a 5° en la superficie limpia (arriba), para una exposición intermedia (centro) y en saturación (abajo). (B) y (C): espectro correspondiente a la condición de saturación tomada en 20° (B) y en 2° (C) de incidencia. . . . .	63
4.12. Espectros TOF-DRS en InP (110) expuesto a diferentes dosis de BDMT adquiridos a 5°(A) y a 20°(B) de ángulo de incidencia. (C) Intensidad de H, C, S, en función a la exposición obtenida a partir de espectros registrados a 20°, junto con la intensidad de Ar dispersado en In. . . . .	65
4.13. Espectros TOF-DRS para BDMT adsorbido en Ag (111) a 247 K tomados a 5° (A) y a 20° (B) de incidencia. . . . .	67
4.14. Área de los principales picos de BDMT y sustrato medidos a 20° incidencia en función de la exposición a BDMT para: (A) Au (111) expuesto a 248K, (b) Au (111) expuesto a TA, . . . . .	68
4.15. Área de los principales picos de BDMT y sustrato TOF-DRS medidos a 20° incidencia en comparación con la exposición a BDMT para: (A) Ag (111) expuesto a 248K, (b) Ag (111) expuesto a TA, . . . . .	68
4.16. Área de los principales picos de BDMT y sustrato TOF-DRS medidos a 20° incidencia en comparación con la exposición a BDMT para: (A) Cu (111) expuesto a 248K, (b) Cu (111) expuesto a TA, . . . . .	69
4.17. Evolución de espectros TOF-DRS para BDMT / Au (111), Ag (111) y Cu (111) alrededor de la temperatura de desorción de la multicapa. . . . .	70
4.18. Espectro de tiempo de vuelo para dispersión de iones de argón a 4.2keV en una superficie de InP(110) a 5° de incidencia, para temperaturas cercanas a la transición de fase parada a fase acostada (A) y alrededor de la temperatura de desorción de la capa de BDMT (B). (C) Espectro TOF para BDMT/Au(111) después de saturación a temperatura ambiente y después de calentar hasta 600 K. . . . .	72
4.19. Espectros TOF para iones de Ar a 4.2 keV en BDMT sobre Ag. (A) Desorción térmica partiendo de una capa insaturada. (B) desorción térmica partiendo de una capa SAM de BDMT. . . . .	73

4.20. Espectros TOF-DRS de BDMT en Cu (111) a ángulo rasante durante la desorción térmica iniciada en una capa insaturada (fase acostada de la molécula). . . . .	74
4.21. Espectros TOF-DRS de BDMT en Cu (111) para una desorción térmica de una capa SAM saturada. (A) 2° de incidencia, (B) 20° de incidencia. . . . .	74
5.1. Espectros AES para Au (panel de la derecha) y Ag (panel de la izquierda) correspondientes a la muestra limpia, con un recubrimiento de BDMT y con S puro. Se indica la posición de los picos Auger de interés. . . . .	79
5.2. Evolución de la intensidad relativa S/Au y S/Ag en función de la exposición de BDMT. La saturación observada corresponde a la fase acostada de BDMT. . . . .	80
5.3. Patrones LEED antes y después de depositar una película de BDMT/Au, Comparación con patrón simulado en Leedpat. . . . .	82
5.4. Patrones LEED antes y después de depositar una película de BDMT/Ag, Comparación con patrón simulado en Leedpat. . . . .	83
5.5. Patrón LEED obtenido para BDMT/Ag después de calentar por encima de 550K. Patrón LEED de S/Ag para una fase de bajo cubrimiento. . . . .	85
5.6. Diagrama de niveles de energía correspondiente a la medición del cambio de la función trabajo de la muestra de estudio. . . . .	86
5.7. Espectro de electrones emitidos cerca del umbral para superficies de Au(111) y Ag(111) excitado por electrones de energía incidente de 2 keV. Se muestran los espectros obtenidos con polarizaciones de la superficie de 4, 5, 6 y 7 voltios. . . . .	87
5.8. Espectros en la zona del umbral de emisión electrónica medido con electrones de 2 keV y polarizando la muestra de Au con -5V. Se muestran resultados para la superficie limpia y luego de varias exposiciones de BDMT. . . . .	88
5.9. Valores de la función trabajo de las superficies de Au y Ag en función de la exposición (Langmuirs). . . . .	89
5.10. Esquema de colisión para el experimento de EELS. . . . .	90
5.11. Relación de dispersión obtenida para pérdidas de energía medidas en superficies de Au y Ag limpias. Comparación con las relaciones de dispersión reportadas [4, 5]. . . . .	92
5.12. Espectros EELS para muestras de Au y Ag cubiertas con la fase acostada de BDMT. . . . .	93
5.13. Relación de dispersión medida para la pérdida de energía cercana a 2.5 eV en Au y a 3.8 eV en Ag (para las superficies limpias) y con un recubrimiento de BDMT correspondiente a la fase acostada. . . . .	93

5.14. Espectros EELS de S/Au y S/Ag en función de la exposición. Intensidad de los picos de pérdida para ambos sustratos en función de la exposición.	94
5.15. Descripción gráfica de una de las celdas simuladas con cálculos DFT.	95
5.16. Potenciales en función de la distancia normal a la superficie calculados por DFT para la superficie de Au antes y después de depositar una fase de bajo cubrimiento de BDMT.	96
6.1. Esquema de los planos equipotenciales en la superficie LiF(100) y proyección de algunas trayectorias en un plano normal a la superficie [1].	102
6.2. Patrones medidos con GIFAD para una muestra poco preparada (imagen de la izquierda), para una muestra bien preparada pero haz incidente con demasiada divergencia (Panel central, arcoíris supernumerario) y difracción GIFAD (panel derecho).	103
6.3. Difracción de Átomos de He en LiF a 0.5 keV. Medición tomada en el Laboratorio de física de Superficies de Bariloche (izquierda). Medición tomada en París en el Laboratorio de Philippe Roncin.	103
6.4. Esquema de la superficie LiF(100) y sus direcciones principales, $\langle 100 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$ .	105
6.5. Variación del ángulo acimutal de la muestra. Direcciones cristalográficas del LiF. De izquierda a derecha, Dirección $\langle 110 \rangle 0^\circ$ , desalineamiento del canal en $0,5^\circ$ , dirección aleatoria del cristal a $4^\circ$ y Dirección $\langle 100 \rangle$ a $45^\circ$ .	106
6.6. Perfiles de intensidad a lo largo de la circunferencia ilustrada. Indexación de los órdenes de difracción que aparecen en el patrón de difracción. (Izquierda) patrón medido en Bariloche, (derecha) patrón medido en París.	107
6.7. Esquema de representación de la función de corrugación para una superficie de LiF en la dirección $\langle 110 \rangle$ .	108
6.8. Distribución de la intensidad de los órdenes de difracción en función de la energía perpendicular del proyectil.	109
A.1. Tarjetas de Adquisición implementadas.	115
A.2. Diagrama general del sistema de adquisición de datos.	116
A.3. Pantallas mostradas por el programa <i>Labview</i> <sup>®</sup> durante la adquisición de datos.	117
A.4. Diagrama esquemático de una parte del programa de adquisición de datos desarrollado en <i>Labview</i> <sup>®</sup> .	118
B.1. Esquema general de funcionamiento de un analizador electrostático.	120
B.2. Dibujo esquemático del analizador en su versión original de doble paso.	121

B.3. Espectros UPS sobre una muestra de Ag en diferentes modos de adquisición. . . . .	123
B.4. Espectro de pérdida de energía de electrones en plata. Adquiridos en modo CRR 1.5 . . . . .	123
B.5. esquema de los electrodos del analizador y las líneas equipotenciales . . . . .	124
B.6. Simulaciones de potencial eléctrico cerca de la trayectoria central del analizador para electrones de 100 eV en modo CRR 4 y modo CRR 10 respectivamente. . . . .	125
B.7. Analizador de electrones antes y después de la corrección de placas paralelas. . . . .	125
B.8. Simulación de trayectorias corregidas con placas paralelas para el modo de operación CRR 4 y CRR 10 . . . . .	126
B.9. Barrido de pérdida de energía de electrones sobre oro en modo de adquisición CRR 20 . . . . .	126
B.10. Pico elástico de electrones de 495 eV sobre oro adquirido en diferentes modos de operación. . . . .	127
B.11. Región de baja energía de los espectros de electrones secundarios de Au obtenidos por bombardeo de fotones de una lámpara de He con diferentes modos de adquisición CAE. Nótese que la parte del espectro hacia energías más bajas se atenúa al bajar la energía de paso . . . . .	128
B.12. Modelo de analizador para simulación de trayectorias . . . . .	128
B.13. Trayectorias de electrones en el analizador en modo CRR1 sin placas correctoras . . . . .	129
B.14. Trayectorias de electrones en el analizador en modo CRR 4 y CRR 10 sin placas correctoras . . . . .	129
B.15. Trayectorias de electrones en el analizador con placas correctoras en modos CRR 1 y CRR 10. El rango de trayectorias que llegan al detector es 103.5 a 105.5 eV en CRR 1 y de 99.7 a 100 eV En CRR 10. . . . .	130
B.16. Comparación del campo eléctrico en la trayectoria central de un analizador que no completa 180° en su sector de análisis y uno que sí tiene los sectores completos, modo de operación CRR 4. . . . .	131
B.17. Simulación de la trayectoria extendiendo el ángulo de entrada del primer sector esférico en 3°, en el modo CRR 4. . . . .	132
B.18. Modelo CAD y simulación de analizador esférico de paso simple corregido a 180° en CRR 10 . . . . .	132
B.19. Potenciales y simulación de trayectorias para un haz de 100 eV en CRR 10 en el analizador corregido de paso simple. El recuadro de la derecha muestra la zona del detector ampliada . . . . .	133

---

B.20. Fotos que muestran la configuración inicial de doble paso y la configuración final de paso simple, incluyendo lentes y detector. . . . .	133
B.21. EELS a 700eV para varios modos CRR (1 a 20) . . . . .	134
B.22. Resolución del analizador de electrones en función del modo CRR . . .	135
B.23. Espectros Auger para el sistema S/Au y S/Ag . . . . .	135
C.1. Esquema general de funcionamiento del monocromador de electrones. .	138
C.2. Monocromador comstock, sistema de soporte y blindaje magnético. . .	139
C.3. Electrodo que componen el monocromador de electrones con baño de oro. . . . .	140
C.4. Foto del monocromador de electrones montado en la brida de 8" con su sistema de desplazamiento. . . . .	140
C.5. Esquema de montaje del monocromador y del analizador de electrones para HREELS en la cámara principal. . . . .	141
C.6. Diagrama esquemático del circuito de la fuente de Control del monocromador y foto del panel frontal de la electrónica de control. . . . .	141
C.7. Modelo CAD del monocromador de electrones y simulación de trayectorias con el programa SIMION. . . . .	142
C.8. Pico elástico de electrones en Cu a 14 eV de energía incidente y 170 meV de resolución total (monocromador + analizador). . . . .	143
C.9. Pico elástico de electrones sobre cobre a 4.88 eV de energía incidente y 39 meV de resolución. . . . .	144



# Índice de tablas

5.1. Valores de la energía correspondiente al umbral de emisión medidos para diferentes polarizaciones en las muestras de Au y Ag. . . . .	87
--	----



# Resumen

El trabajo experimental de tesis doctoral presentado a continuación se inscribe dentro del campo de la ciencia de los materiales, más específicamente dentro del área de la ciencia de superficies, incorporando aspectos propios de la química y la física de las superficies de los materiales. El trabajo consta de dos partes, por un lado se trabajó en la ampliación de las técnicas experimentales de análisis de superficies del Laboratorio Kevatrito (del Centro Atómico Bariloche) y por otro se utilizaron tanto las técnicas que ya estaban disponibles como las nuevas implementadas para estudiar procesos de adsorción de átomos y moléculas orgánicas en una variedad de superficies, estudiándose particularmente la formación de autoensamblados de moléculas orgánicas, la estabilidad térmica de estos sistemas y los correspondientes subproductos de desorción.

Con respecto a la primera parte se trató de completar un conjunto amplio de técnicas de análisis que incluyan espectroscopías de iones, espectroscopías de electrones y difracción, que en su conjunto permiten estudiar las diferentes propiedades de una superficie: su estructura atómica, su composición elemental, y su estructura electrónica. Para ello se mejoraron diversos aspectos experimentales de la espectrometría de iones reflejados y de átomos emitidos ya existente en el laboratorio [6], se modernizó la preparación de muestras *“in situ”*, y se implementaron nuevas técnicas de espectroscopía de electrones y de difracción de átomos rasantes. Para las espectroscopías de electrones se rediseñó y construyó un analizador de energía electrostático de electrones y un cañón de electrones que incluye monocromador. Con estos componentes se implementaron AES e EELS, ambas con la posibilidad de variar el ángulo de observación en forma continua. Con este mismo equipo se puede hacer (UPS) resuelta en ángulo.

A fin de poner en marcha la nueva técnica GIFAD [1, 7] en Bariloche, se construyó un sistema completo basado en un cañón de iones de baja energía, la correspondiente óptica de pulsado, la neutralización y colimación del mismo, una cámara de ultra alto vacío con facilidades para preparación y manejo de muestras, y la detección y el análisis de átomos neutros mediante *“channeltrons”*, *“channelplates”* y pantalla fosforescente.

Las superficies estudiadas en este trabajo incluyen metales nobles, como oro (Au), plata (Ag) y cobre (Cu), algunos semiconductores como arseniuro de galio (GaAs) y fosfuro de indio (InP), y superficies aislantes (LiF). Sobre estas superficies se estudiaron procesos de adsorción de átomos y moléculas orgánicas, desde fase vapor, en condiciones

de ultra alto vacío. La metodología utilizada permite seguir el proceso de adsorción desde sus primeras etapas hasta la formación de autoensamblados orgánicos (SAM) los cuales generalmente constan de una única capa (monocapa), mientras que a veces dan lugar a la formación de multicapas. Los adsorbatos más utilizados y discutidos en esta tesis son S, alcanotioles de diferente longitud, y ditioles aromáticos. En algunos casos se estudió como varía la cinética de adsorción cuando se baja la temperatura de la superficie a unos 250 K. Por último, para todos estos sistemas se estudió la evolución de la composición elemental y las características de las películas adsorbidas con la temperatura hasta producirse la desorción completa de las mismas.

Los detalles de las técnicas implementadas y los resultados experimentales obtenidos se presentan distribuidos en 6 capítulos. Luego de una introducción general (capítulo 1) donde se incluye la motivación de este trabajo y las preguntas más importantes relacionadas con las superficies estudiadas se presenta una descripción integral del laboratorio (capítulo 2), con las técnicas disponibles y las nuevas, y se discuten brevemente las mejoras implementadas. Los tres capítulos siguientes están dedicados a los estudios de adsorción y de formación de autoensamblados de moléculas orgánicas, cuyos resultados más importantes se enumeran a continuación.

En el capítulo 3 se presenta un estudio comparativo de la adsorción de tioles con cadenas hidrocarbonadas de diferente longitud sobre la superficie (110) de un semiconductor compuesto (GaAs). Se analizó la evolución del recubrimiento con la exposición, las diferentes fases formadas hasta completar la SAM y su estabilidad con la temperatura de la muestra. Los resultados para alcanotioles con 2, 3 y 6 átomos de C fueron comparados entre sí y con el caso de dipropildisulfuro. Esta última comparación sumada a cálculos DFT permitió establecer que en el caso de los tioles simples existen dos formas de adsorción con temperaturas de desorción bien diferentes. La desorción térmica ocurre en dos etapas, primero se desorbe la molécula completa, sin disociar, y en una segunda etapa la molécula se disocia dejando S en la superficie que sólo puede ser removido mediante “*sputtering*”. Una parte de los resultados de este capítulo fueron publicados en NIMB[8]. La otra se encuentra en un manuscrito en preparación.

En el capítulo 4 se presenta primero un estudio comparativo de la adsorción y la desorción térmica de bencenodimetanotiol (BDMT) sobre oro y sobre fosfuro de indio utilizando espectroscopía de átomos con análisis por tiempo de vuelo (TOF-DRS). El objetivo principal del trabajo es identificar la presencia de átomos de S en la interfaz de la película y el vacío y la estabilidad de la capa SAM con la temperatura de recocido. El caso de SAMs de ditioles es particularmente importante desde el punto de vista tecnológico y ha sido muy discutido en la literatura puesto que uno de los S de la molécula se usa para establecer la ligadura al sustrato y el otro para conectar o ligar otras moléculas de interés tecnológico (detección de moléculas de interés biológico, sensores, etc). La gran mayoría de los estudios están hechos en sustratos de oro porque

---

este material permite crecer las SAMs desde solución, sin pasar por sistemas de vacío. Sin embargo, este proceso es limitante a superficies nobles, poco reactivas que permitan este procedimiento. Para trabajar con semiconductores u otras superficies más reactivas la adsorción en vacío, en atmósferas controladas, desde fase vapor sería una alternativa muy interesante. La pregunta principal que se encara en estos estudios es si una vez que la molécula se liga a la superficie a través de sus dos átomos de S podría levantar uno de ellos para generar una fase con moléculas orientadas verticalmente para formar la SAM de interés. Por ello la detección de S en la última capa, separado del S de la interface es esencial. En este trabajo se estudia la adsorción de BDMT en Au y InP mostrándose que inicialmente las moléculas forman una capa acostada estable, pero si se aumenta la exposición a valores del orden del mega Langmuir es posible formar la SAM en ambos sustratos. En este capítulo se presenta un estudio completo de la adsorción hasta llegar a la SAM y se estudia cómo evoluciona la SAM al aumentar la temperatura del sustrato. Los resultados fueron publicados en *J. Phys Chem.* 2010.[9]

Basados en el trabajo anterior, en la segunda parte del capítulo 4 se extienden los estudios a superficies más reactivas (Ag (111), Cu (111) y Cu (100)). Para tratar de evitar las exposiciones tan altas, que traen complicaciones en los sistemas de vacío, se investigó la adsorción a temperaturas algo por debajo de ambiente, alrededor de los 250K. Se encontró que también en estas superficies es posible formar SAMs y que a bajas temperaturas se incrementa mucho la cinética de adsorción, dando lugar a la formación de películas multicapas. Se discute un método para identificar el comienzo de la formación de multicapas basado en la retrodispersión múltiple de los proyectiles que alcanzan el sustrato. Se discute la evolución de los átomos emitidos durante el proceso de bombardeo iónico en función de la exposición a BDMT y en función de la temperatura de recocido de las películas. Se muestra también que con un recocido suave hasta temperatura ambiente es posible desorber la multicapa y generar así una monocapa (SAM). Esta nueva SAM posee propiedades similares a las formadas a temperatura ambiente pero sin requerir exposiciones tan altas, con exposiciones del orden del kilo Langmuir es suficiente para completarlas, contra el mega Langmuir necesario a temperatura ambiente. Finalmente se propone un modelo de crecimiento de las películas para los distintos sustratos investigados. Con estos resultados se ha escrito un trabajo en *J. Phys. Chem.*[10]

En el capítulo 5 se estudia la fase de baja dosis (o fase acostada) de BDMT en Au y en Ag a temperatura ambiente combinando espectroscopías de electrones y de iones con difracción de electrones. En primer lugar mediante AES se estudia la composición elemental de la superficie y se compara el recubrimiento de BDMT con el obtenido para S puro en ambas superficies. Se estudia la estabilidad de estas películas ante variaciones de la exposición. Luego mediante difracción de electrones (LEED) se estudia la simetría de estas fases acostadas de BDMT, mostrándose que en las superficies (111) de Ag y Au

se generan patrones de difracción diferentes (a pesar de la similitud en los parámetros de red de estas superficies). Aquí es esencial trabajar con el nuevo equipo de LEED que posee amplificación por “*channelplate*” para disminuir el daño de las películas generado durante el bombardeo electrónico. Los patrones de LEED y los espectros de tiempo de vuelo son consistentes en mostrar la existencia de orden cristalográfico en estas fases. Los patrones de difracción son analizados con la ayuda de cálculos DFT para identificar las posibles configuraciones de adsorción de las moléculas en ambas superficies. Mediante bombardeo electrónico se estudia la variación de la función trabajo y del espectro de pérdida de energía de electrones en función de la exposición. Se encuentran corrimientos en la función trabajo del orden de 1.1 eV para Au y de 0.45 eV para Ag. El comportamiento del plasmón de superficie en ambos sustratos es marcadamente diferente, produciéndose corrimientos diferentes, que junto con la información del patrón de LEED sugieren que la adsorción de esta molécula en ambos sustratos es diferente desde las primeras etapas.

Finalmente, en el capítulo 6 se discuten mediciones realizadas mediante la técnica GIFAD, los avances en el equipo experimental de Bariloche y los resultados obtenidos. En este capítulo se discuten también mediciones realizadas en el Laboratorio de Orsay, que es uno de los pioneros en desarrollar esta técnica. Una parte de este capítulo está dedicada a caracterizar haces ligeramente desalineados de un canal acimutal en una muestra de LiF. Estos resultados se publicaron en Physical Review A [11].

En el apéndice A se presentan los programas desarrollados en *Labview*<sup>®</sup> para realizar la adquisición de datos de EELS, UPS y AES. El apéndice B describe paso a paso el análisis de fallas del analizador de electrones existente, su rediseño en función de los problemas encontrados, las modificaciones realizadas, y el análisis de funcionamiento del analizador modificado. Finalmente el apéndice C muestra detalladamente la implementación de la técnica EELS con toda la información referente al monocromador de electrones.

**Palabras clave:** AUTOENSAMBLADOS DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS, TIOLES Y DITIOLES, ESPECTROSCOPIA DE ÁTOMOS EMITIDOS

# Abstract

The thesis presented belongs to the field of materials science, specifically to the area of surface science. It incorporates specific aspects of chemistry and physics of surfaces. The work is divided into two parts; first it deals with the expansion of the surface analysis techniques of Kevatrito Laboratory and then these techniques, both pre-existing ones and the new ones, are applied to the study of adsorption of atoms and organic molecules on different surfaces. In particular a combination of ion spectroscopy with electron spectroscopy and diffraction is used to study the adsorption kinetics of thiol based molecules (alkanethiols, aromatic dithiols) from the very dilute layer up to formation of the self-assembled monolayer. Both substrates of metals (Au, Ag, Cu) and of compound semiconductors (GaAs, InP) are studied. The effect of forming the layers at temperatures below room temperature is studied, as well as the stability of the SAMs with the temperature and the subproducts remaining at the surface after annealing the layers.

Concerning the first part we started the work by studying the functioning of the electron analyzer and found problems related to strain potentials at the edge of the electrodes and at the entrance of the detector. The analyzer was completely redesigned and these problems corrected. The testing of the new system was performed by applying different electron spectroscopies to different systems with the aim of using the analyzer in very different energy regimes, from very low energies (around few eV) up to 1 keV. In particular, AES, EELS and UPS was used on clean metal surfaces and on these surfaces with thiols adsorbed on them. To implement EELS we designed and built a movable electron source with a monochromator. A full acquisition code was developed that allows to control the electron analyzer operation under two different modes: constant pass energy and constant retarding ratio. The code is implemented in *LabView*<sup>®</sup>, is friendly to be used by different users and connects to any computer by USB. Some changes were carried-on to improve the sample preparation: the motorization of the sample movements commanded by a computer and a new ion gun for sputtering that was designed and built completely in the laboratory. Finally a full new system was designed and constructed to implement the technique of grazing atom diffraction. The system includes the ion source, collimation, neutralization chamber, deflecting plates, collision chamber and a detector based on a pair of channelplates and

a phosphorous screen.

The surfaces studied in this work include the (111) phase of noble metals such as Au, Ag and Cu, the (001) face of Cu, and the (110) of compound semiconductors GaAs and InP. To test the GIFAD technique we used the (001) insulating surface of LiF. On the metals and the semiconductors we studied the adsorption of atoms and organic molecules from the vapour phase, under ultra-high vacuum conditions. The methodology used allows to follow the adsorption process from the earliest stages of formation of the SAM which at room temperature consisted on a single layer. At lower temperatures we observed formation of multilayers. This effect occurred when the adsorption was carried-out at 250 K. At this temperature the adsorption kinetics is enhanced and the multilayer is obtained at exposures that are nearly three orders of magnitude smaller than those require at RT. Finally, the evolution of the elemental composition in all the systems with temperature was studied until complete desorption.

The details of the work are presented along six chapters. After a general introduction (Chapter 1) where we present the motivation for this work and the most important questions, we present a description of the laboratory facilities (Chapter 2) with the already available techniques and the new ones. In this chapter we also describe the improvements implemented on the different instruments. The next three chapters are related to the studies of adsorption and formation of self-assembled organic layers, whose main results are listed below.

In chapter 3 a comparative study of the adsorption of thiols with hydrocarbon chains of different length is presented for the (110) surface of a compound semiconductor (GaAs). The evolution of the coverage with exposure was followed with TOF-DRS, and also the different phases formed to complete the SAM and the layer stability with temperature. The results for alkanethiols with 2, 3 and 6 carbon atoms were compared with the case of dipropildisulphide. The analysis of the experimental results and DFT calculations suggest that there are two possible adsorption sites or two different modes of adsorption: as thiol (nondissociated) and as a thiolate (dissociated). The desorption of the layer occurs in two stages, first the complete molecule desorbs undissociated, and in a second phase, the thiolate molecule dissociates leaving S at the surface. Some of the results of this chapter were published in NIMB citerodriguez.

In chapter 4 a comparative study of the adsorption and of the thermal desorption of bencenedimethanothiol (BDMT) on gold and indium phosphide is presented first by using spectroscopy of atoms with time of flight analysis (TOF-DRS). The main objective of this part of the work is to identify the presence of S atoms in the interface between the film and the vacuum, which are the fingerprints of the SAM. The stability of the SAM layer with annealing temperature is also studied. The vast majority of the previous studies were made on Au substrates because the low reactivity of this surface allows to grow the SAMs from solution. This process is limited to noble surfaces, for

semiconductors or other more reactive surfaces a vacuum approach under controlled atmospheres would be a very interesting alternative. The main question that is faced in these studies is if once the molecule binds to the surface through the two S atoms it can lift one of them to generate a vertically oriented SAM. In this part of the work we show for BDMT on Au and InP that initially a layer of lying down molecules is formed and then at very large exposures, around 1 Mega Langmuir the SAM phase is formed. The evolution of the SAM elements with surface temperature is also studied in detail. The results were published in J. Phys Chem 2010. [9]

Based on the results described above, in the second part of the chapter 4 studies with more reactive surfaces such as (Ag (111), Cu (111) and Cu (100) ) are presented. In order to avoid such high exposures that bring complications to the vacuum systems, we tried to form the SAMs at temperatures lower than RT. We found that at around 250K there is an increase in the adsorption kinetics, resulting in the formation of multilayer films. We show that with a mild annealing to room temperature it is possible to desorb the multilayer and generate a monolayer (SAM). This new SAM has similar scattering features than those formed at room temperature without requiring such high exposures. Finally, the model of film growth for each of the substrates investigated were proposed. This part of the work was published in J. Chem Phys [10]

In chapter 5 the low dose phase (or the lying down phase) of BDMT on Au and on Ag at room temperature is studied by combining electron spectroscopy and electron diffraction. First the elemental composition of the surface is studied by AES. Then, by electron diffraction (LEED) we studied the symmetry of the ordered phases formed in Au and in Ag. The LEED patterns for BDMT on Ag and on Au are different, being the one on Ag the better defined. The diffraction patterns are analyzed with the aid of DFT calculations to account for the possible configurations of molecule adsorption on both surfaces.

For both systems, BDMT on Au and on Ag we studied the changes in the work function as a function of exposure. These changes were determined from the study of the thresholds for secondary electron emission excited by electron bombardment. The changes measured are 1.1 eV for Au and 0.45 eV for Ag. For both systems we also studied the surface plasmon behavior which resulted markedly different. In the case of Au the plasmon shift is small and its intensity decreases with exposure. For Ag a new structure strongly shifted appears since the beginning of the BDMT adsorption, which generates a loss spectrum that is similar to that for S/Ag in the alloy phase.

Finally, in chapter 6 we present the measurements with the GIFAD technique on a LiF(001) surface. The results are compared to those obtained previously in other GIFAD systems. As a test for the new system we estimate the interatomic distance in LiF, obtaining a value that is satisfactory compared to the known value. We also discuss some measurements for the effect of azimuthal misalignment of the atom beam

carried-out at Orsay, which have been published in Physical Review A [11].

The Appendix A describes *Labview*<sup>®</sup> the code developed to perform data acquisition for EELS , UPS and AES. The Appendix B describes the design and tests performed on the electron analyzer and finally Appendix C describes the EELS technique with all the information concerning the electron source with its monochromator.

**Keywords:** SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS, ORGANIC MOLECULES, THIOLS, DITHIOLS, DIRECT RECOIL SPECTROSCOPY

# Capítulo 1

## Introducción General

*“Casi todos los aspectos de la vida se organizan en el nivel molecular, y si no entendemos las moléculas nuestra comprensión de la vida misma será muy incompleta”*

— Francis Crick

En los últimos años las moléculas de ditiolos y sus autoensamblados sobre superficies metálicas se han transformado en sistemas prometedores para el desarrollo de sensores y para otras aplicaciones en electrónica molecular y materiales nanoestructurados. [12–15, 15–28] Estos sistemas han recibido mucha atención tanto en la comunidad de química como de física de materiales y de superficies debido a la posibilidad de usarlos como enlaces entre dos entidades metálicas o entre otra molécula de interés, por ejemplo en biología, y un sustrato metálico o semiconductor. [12–15, 15–22] En estos sistemas, la terminación tiol expuesta al vacío es la que permite la deposición de otros metales o moléculas, o el crecimiento de otras películas adaptadas para aplicaciones específicas. El otro extremo de la molécula es el que produce la conexión con el sustrato. Los ditiolos con unidades fenilo han atraído un interés particular en electrónica molecular a nano escala.[23–26] De hecho, unas de las primeras mediciones eléctricas en moléculas involucra la medición de la resistencia de la molécula de 1,4-benzenedimethanethiol (BDMT;  $SH - CH_2 - (C_6H_4) - CH_2 - SH$ ). [27] Esto se realizó utilizando una punta STM situada sobre nanopartículas de oro depositadas en la parte superior de una SAM de BDMT sobre una superficie de oro. Normalmente se utilizan dos enfoques para preparar la SAM: desde solución y de fase de vapor, teniendo cada uno sus conveniencias e inconveniencias. En la mayoría de los casos estudiados hasta ahora, las películas de ditiol se crecen por inmersión de una superficie ya preparada en una solución que contiene el ditiol de interés. Aquí la función del disolvente y las condiciones ambientales tienen efectos importantes en las propiedades de la película. [12, 16, 20, 29–36]. Este método da lugar a sistemas bien ordenados para superficies de Au cuando se utiliza el disolvente y la preparación adecuada, [37–41] sin embargo, para las superficies más

reactivas resulta muy difícil por solución obtener interfaces de película-sustrato muy limpias. Otro aspecto a tener en cuenta es que las condiciones ambientales también pueden afectar la terminación tiol con la exposición a otras moléculas o a la luz. En el enfoque de fase vapor, [9, 41, 42] una superficie limpia preparada y mantenida bajo condiciones de UHV se expone a los vapores del ditiol correspondiente, que a menudo se encuentran en una botella de vidrio que se separa de la cámara de vacío a través de una válvula de pérdida que permite exposiciones precisas. El crecimiento desde la fase de vapor de ditiol bajo condiciones de vacío controladas se vuelve factible cuando la presión de vapor es lo suficientemente alta a temperaturas por debajo de 100 °C, como es el caso de otras moléculas de tiol, [43] permitiendo la formación de SAMs sin efectos ambientales como la foto-oxidación. [33, 34, 44]. En el caso de ditioles, las presiones de vapor son generalmente más bajas que para los tioles simples equivalentes en longitud de cadena, haciendo que el experimento sea más difícil ya que requiere una purificación más crítica del ditiol, la saturación de todas las partes de vacío mediante exposiciones repetidas y temperaturas más altas en todas las partes expuestas a los ditioles para evitar la condensación. [3, 45–60] Este método de crecimiento de la película tiene la ventaja de permitir el uso de sustratos altamente reactivos, incluidos los semiconductores, que pueden prepararse en vacío controlado antes del crecimiento de la SAM. En estos experimentos a menudo se supone que la SAM de ditiol está de hecho formada por moléculas paradas con un átomo de azufre unido al sustrato y el otro azufre libre en la interfaz SAM-aire. Este punto, sin embargo, es muy debatido y existen considerables controversias relacionadas a la posibilidad de formar una capa con ambos extremos de azufre unidos al sustrato [29, 44]. También hay controversias respecto de si se forma una única monocapa o si la terminación con el tiol expuesto induce el crecimiento de multicapas, ya que éstas tendrían propiedades de conexión con el sustrato diferentes del de una única monocapa. [29, 30, 38]

Debido a las dificultades mencionadas arriba, el método de deposición desde fase vapor se ha utilizado con menos frecuencia para las SAMs de ditiol, [20, 37, 42, 61] que para los tioles simples. Los estudios reportan tanto fases acostadas como fases mixtas. En particular, Pasquali y colaboradores [37], combinado varias espectroscopias para estudiar la adsorción de BDMT en Au a partir de la fase vapor con exposiciones de hasta alrededor de 50 kL, encontró para las exposiciones más altas una gran fracción de las moléculas en la configuración de molécula parada. En comparación con el caso de tioles queda la duda acerca de la calidad de las SAMs correspondientes, la diferencia en la orientación de las moléculas, la formación de monocapas vs la formación de capas múltiples y el mecanismo por el cual la molécula puede pasar de una fase acostada a una fase parada. [37, 43] La comprobación de la terminación en S no es sencilla y sólo unos pocos intentos con STM han tenido éxito en la medición de imágenes de STM de alta resolución para películas de ditiol [62], y todas para capas crecidas desde

---

solución. Para BDMT en Au, los experimentos NEXAFS sugieren que las moléculas paradas a altas exposiciones forman un ángulo de unos  $24^\circ$  con respecto a la normal de la superficie. [63]

En general para caracterizar completamente cualquier superficie sólida se hace uso de una combinación de técnicas experimentales donde cada una de ellas provee alguna información sobre la estructura atómica, la estructura electrónica, la respuesta ante excitaciones específicas, etc. En la mayoría de los casos los resultados experimentales se complementan con cálculos de modelos específicos de la posición de los átomos en las últimas capas y de la estructura electrónica. Cuando se trata de estudiar una superficie con una capa de moléculas orgánicas ultradelgada (típicamente una única monocapa) tal como se presentó arriba, se debe tener especial cuidado al elegir las técnicas para su estudio ya que por un lado muchas de las espectroscopías con luz o con partículas cargadas dañan la capa molecular y por otro lado, la complejidad del sistema por sus muchos grados de libertad, hacen más difícil la obtención de la información buscada. Por ejemplo, suele ocurrir que antes de formar la capa completa (SAM) el sistema genere dominios con propiedades diferentes, o regiones que están ordenadas y otras no; esta coexistencia de dominios y fases dificulta el análisis porque usualmente el tamaño de la sonda de prueba (excepto con STM) es mayor que estos dominios y sólo se alcanza a ver un promedio sobre una región grande comparada con los dominios. En el caso de los ditioles ocurre, por ejemplo, que uno desearía separar la información sobre el S ligado a la superficie del que está en el tiol expuesto al vacío, pero eso sólo es posible, y hasta cierto límite, con un conjunto muy reducido de técnicas. Otro aspecto crítico es que la formación de una SAM desde fase vapor puede requerir exposiciones muy altas que no siempre son compatibles con los espectrómetros y equipos de análisis. A veces esto se resuelve realizando las exposiciones en una cámara secundaria e introduciendo luego la muestra expuesta a la molécula de interés en la cámara principal para su análisis. Este procedimiento *ex situ* es útil para estudiar la superficie a una dada exposición pero rara vez permite llevar a cabo un estudio muy detallado de la cinética de adsorción ya que entrar y sacar la muestra del equipo de medición lleva un tiempo importante donde el sistema puede continuar evolucionando. Por ello, técnicas rápidas que operen *in situ* son preferibles. En resumen, estudiar la formación de autoensamblados orgánicos en superficies requiere de equipos preparados para tal fin, con especificaciones que a veces difieren de las usuales en el análisis de superficies tradicional.

En esta tesis se requirió un esfuerzo importante para acondicionar el equipamiento del Laboratorio Kevatrilo para el estudio de superficies con moléculas orgánicas adsorbidas y luego con este equipo se realizaron estudios detallados de tioles y ditioles en una variedad de sustratos que incluyen metales y semiconductores. El uso de iones y átomos neutros como sonda de prueba es particularmente adecuado porque permite la detección de H, no visible por otras técnicas, genera muy poco daño, básicamente im-

perceptible por las bajas fluencias necesarias para adquirir la información, y es bastante insensible a presiones de vapor relativamente altas en la cámara de análisis. Por estas características, TOF-DRS [64] es una de las técnicas más utilizadas a lo largo de este trabajo. A pesar de sus ventajas, TOF-DRS no genera información sobre las propiedades electrónicas del sistema y su extrema sensibilidad a la superficie, necesaria para detectar el tiol expuesto al vacío, impide obtener información sobre la región subsuperficial, es decir sobre la interface con el sustrato. Para esto, otras técnicas basadas en el bombardeo electrónico, como AES, EELS y LEED, son más convenientes. Para ello se trabajó en la implementación de estas herramientas en la cámara principal de análisis. En particular se estudió y optimizó el funcionamiento del analizador de electrones, se implementó su sistema de adquisición de datos, se construyó un monocromador de electrones y se trabajó en los sistemas de crecimiento de SAMs y la preparación de los sustratos. En el capítulo siguiente se describen las técnicas experimentales utilizadas, incluyendo las herramientas nuevas y las mejoras realizadas sobre las ya existentes. Los detalles de diseño y construcción se incluyen en los anexos A a C presentados al final de la tesis. En el capítulo 3 se utiliza TOF-DRS para estudiar la formación de autoensamblados de tioles de diferente longitud de cadena hidrocarbonada sobre un sustrato semiconductor, GaAs. Luego en el capítulo 4 se describen los resultados sobre ditioles aromáticos en metales (Au, Ag, Cu) y en semiconductores (InP). En el capítulo 5 se profundiza el estudio de ditioles aromáticos en Au y Ag para la fase acostada (moléculas adsorbidas con los dos átomos de S ligados al sustrato). En este caso se aplica el conjunto de técnicas basadas en bombardeo electrónico. Finalmente, con la intención de ampliar el conjunto de herramientas de análisis de superficies se trabajó en la implementación de una nueva técnica de superficies basada en la dispersión rasante de átomos energéticos en superficies planas. Esta es una técnica novedosa de difracción, complementaria a LEED, con un fuerte potencial de aplicación a superficies con capas orgánicas por su alta sensibilidad a la última capa y por el bajo daño que imparte a la superficie. Los resultados preliminares en una superficie modelo (LiF(100)) y la forma de extraer la información se presentan en el capítulo 6. El capítulo 7 resume las conclusiones de la tesis.

# Capítulo 2

## Técnicas Experimentales Utilizadas

*“El razonamiento experimental siempre, y necesariamente, se ocupa de dos hechos a la vez: la observación, usada como punto de partida; el experimento, usado como conclusión o control.”*

— Claude Bernard

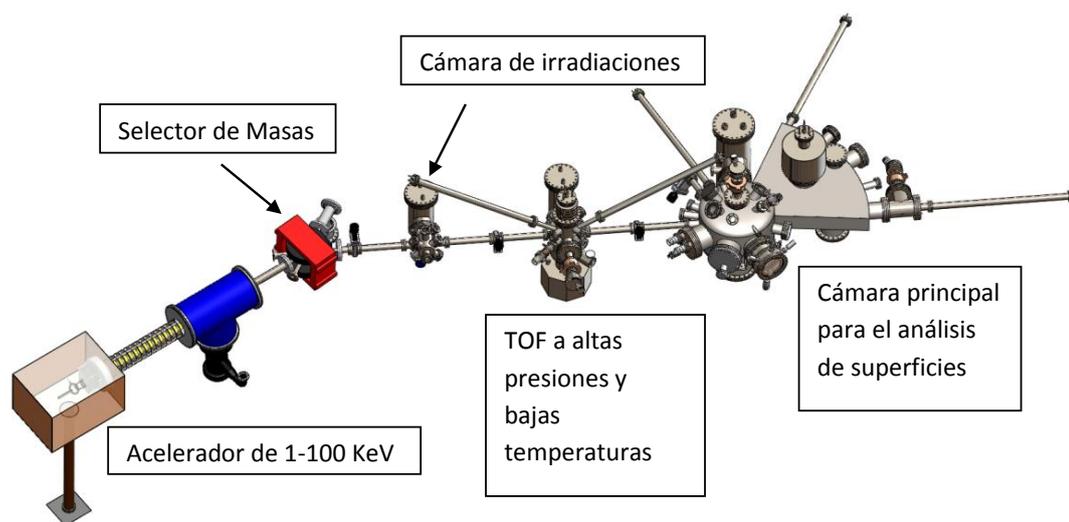
### 2.1. Resumen

Este capítulo está dedicado a describir las técnicas experimentales usadas en este trabajo, para cada técnica se indica también las mejoras o implementaciones experimentales realizadas, mientras que los detalles de los diseños son expuestos en los anexos. El capítulo comienza (sección 2.2) haciendo una descripción general del laboratorio donde se describe el acelerador y las tres cámaras conectadas a éste, luego en las secciones 2.3 a 2.7 se describen las técnicas: (TOF-DRS) en la sección 2.3, (AES) en 2.4, (EELS) en 2.5, y (LEED) en 2.6. El capítulo continúa con la descripción de un sistema nuevo, separado del acelerador de iones, que fue diseñado para estudios de difracción con la técnica (GIFAD o FAD), descubierta recientemente (sección 2.7) y finaliza con la descripción de los métodos de limpieza y preparación de las superficies (sección 2.8).

### 2.2. Descripción Integral del Laboratorio Kevatri- to: sistemas principales

El trabajo fue realizado en el laboratorio denominado Kevatri-  
to. Este consta de un acelerador de iones que opera en el rango de 1 a 120 keV y de tres cámaras de UHV que están conectadas en serie con este acelerador. El acelerador, construido en la década

de 1960, posee una fuente de radio frecuencia que opera a 30 MHz, un electroimán que permite separar las componentes del haz por su relación carga/masa y dos etapas de bombeo diferencial para minimizar efectos de neutralización del haz y disminuir la presión en las cámaras de colisiones. Las cámaras de vacío fueron agregadas en distintas épocas, cada una tiene un propósito diferente según se describe a continuación. La figura 2.1 muestra un dibujo general de los componentes principales del sistema.



**Figura 2.1:** Acelerador de iones y cámaras de vacío en el laboratorio de superficies “Kevatrito”. Se indica la función relevante de cada cámara.

La cámara que está más cerca del electroimán se utiliza para irradiar muestras sólidas y estudiar efectos de daño por irradiación en el rango de los keVs y de las decenas de keVs. Para este trabajo son de interés las dos cámaras siguientes, la denominada cámara TOF a baja temperatura y la cámara principal. En la primera de ellas se realizaron los experimentos de adsorción de tioles y ditiolos desde fase vapor sobre superficies metálicas y semiconductoras que requieren muy altas exposiciones (del orden del Mega Langmuir). Para alcanzar estas exposiciones altas se requieren presiones de vapor del tior del orden de  $10^{-3}$ -  $10^{-2}$  Torr que en general son incompatibles con técnicas de espectroscopía de electrones. En cambio TOF-DRS es menos sensible a atmósferas reactivas y permite el estudio de estos sistemas *in situ*. Esta cámara posee de 2 tubos de tiempo de vuelo ubicados a  $45^\circ$  y a  $135^\circ$  respecto de la línea del haz. En cada tubo de tiempo de vuelo hay detectores (“channeltron”), que permiten detectar en forma conjunta la cantidad de átomos de la superficie emitidos hacia delante (a  $45^\circ$  de “scattering”) junto con los proyectiles dispersados en ese ángulo, y otro detector para medir sólo los proyectiles retrodispersados (a  $135^\circ$ ). En esta cámara se realizaron las mediciones descritas en los capítulos 3 y 4 para las superficies de GaAs, InP, Au, Ag y Cu.

La cámara principal posee una región central donde se ubican los componentes para

la espectroscopía de electrones y un ala de 75 cm de radio que se extiende desde ángulo cero (eje de la dirección de iones) hasta  $70^\circ$ . En esta ala se encuentra montado un espectrómetro de tiempo de vuelo que permite hacer TOF-DRS con variación continua del ángulo de observación en el rango de  $-3^\circ$  a  $65^\circ$ .

Este espectrómetro permite medir las fracciones de iones tanto en átomos de la superficie emitidos como en los proyectiles dispersados. Varios tubos de tiempo de vuelo están ubicados a ángulos fijos y permiten hacer TOF-DRS con mayor resolución temporal. En la parte central de la cámara principal se encuentran montadas dos plataformas rotables, concéntricas, una de las cuales comanda el espectrómetro de tiempo de vuelo y la otra maneja la rotación de un analizador de electrones que se utiliza para AES, EELS y UPS. Durante este trabajo de tesis se pusieron en marcha estas técnicas. Para ello se trabajó en cada uno de los componentes principales: analizador de electrones, monocromador, sistemas de adquisición de datos, etc, los cuales son descritos en las secciones siguientes y en los anexos. Esta cámara también posee un sistema para difracción de electrones con amplificación por “*channelplate*”. Esta cámara se utilizó para estudiar la adsorción de azufre en Ag y Au, y la formación de películas de ditioles a baja exposición en las mismas superficies. Estas mediciones se describen en el capítulo 5.

Ambas cámaras cuentan con todos los dispositivos inherentes al ultra alto vacío: bombas mecánicas, bombas difusoras, bombas iónicas, bombas de sublimación de titanio, manómetros de ionización y manómetros de termocupla. Normalmente las cámaras operan en vacío de  $10^{-9}$  o  $10^{-10}$  Torr (1 Torr  $\simeq$  1.3 millibars), mantenido continuamente por bombas iónicas, mientras que las bombas difusoras y la turbomolecular, junto con las rotativas, se utilizan cuando debe iniciarse el vacío hasta presiones del orden de  $10^{-7}$  Torr o para las operaciones de preparación de las superficies por combinación de “*sputtering*” y recocido. Para alcanzar los altos vacíos necesarios para los estudios de superficies ( $10^{-10}$  Torr) se necesita calentar (hornear) toda la cámara con cintas calefactoras por cerca de 24 horas a más de 400 K. Estas condiciones de vacío permiten mantener la limpieza de las muestras durante los experimentos.

Las cámaras poseen válvulas para el ingreso de gases tales como argón para realizar la limpieza de las muestras, evaporadores (de S, de Sn, y de ciertas moléculas orgánicas), y tuberías calefaccionadas para generar vapores de tioles que se introducen en la cámara a través de una válvula de pérdida que permite controlar el flujo en forma muy precisa y con ello la presión de exposición dentro del rango de  $10^{-9}$  a  $10^{-3}$  Torr. Las muestras están montadas en manipuladores con los cuales se pueden mover los ángulos polares (de incidencia del haz respecto del plano de la superficie) y acimutales (rotación de la dirección cristalográfica) de las muestras. En la cámara grande el manipulador está controlado por motores paso a paso, manejados desde la computadora, (sección 2.8.1). La altura de cada una de las muestras se puede variar respecto de la línea del haz,

permitiendo colocar hasta dos muestras en un mismo manipulador o removerlas de la dirección del haz para que éste pase libremente hacia la cámara siguiente.

En la cámara TOF a baja temperatura la platina que sostiene la muestra está conectada a una trampa de nitrógeno líquido que está ubicada en el interior de la cámara de vacío. De esta manera se puede enfriar la muestra y realizar los experimentos de adsorción a temperaturas por debajo de ambiente.

Ambas cámaras (la de TOF y la principal) permiten calentar la muestra hasta más de  $1000^{\circ}\text{K}$  mediante bombardeo electrónico desde la parte posterior de la muestra. Esta facilidad permite realizar el recocido de las superficies de trabajo en el proceso de limpieza o realizar los experimentos de desorción térmica que dan idea de la estabilidad de los adsorbatos sobre las superficies en estudio. Para el proceso de limpieza y ordenamiento cristalográfico de la superficie se utiliza un cañón de iones compacto, cuyo diseño y funcionamiento se describen más adelante, en la sección 2.8.2.

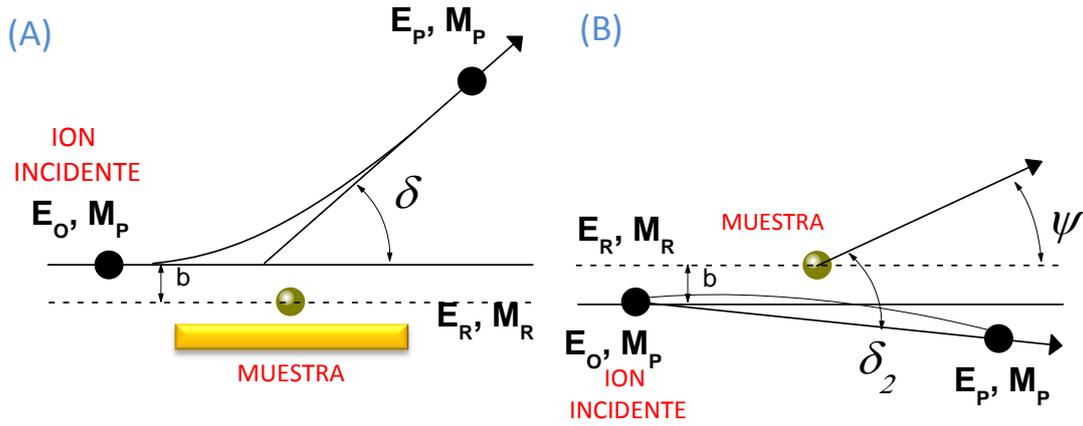
A continuación se describen los aspectos básicos de las técnicas empleadas en el trabajo.

### 2.3. Espectroscopía de dispersión de iones y átomos por tiempo de vuelo

La técnica de espectroscopía de dispersión de iones y átomos con análisis por tiempo de vuelo se basa en hacer incidir un haz de iones, típicamente de gases nobles, sobre la superficie de la muestra y luego detectar los iones y átomos emitidos de la superficie a un ángulo de observación fijo. En este experimento tienen lugar varios fenómenos que pueden ser agrupados básicamente en 2 grupos, los iones y átomos detectados como producto de colisiones múltiples y los iones y átomos que provienen de colisiones binarias (de un proyectil con un átomo de la superficie). El primer caso tiene especial interés en técnicas como SIMS, donde la cascada de colisiones otorga una gran sensibilidad a la técnica para identificar trazas de elementos presentes en las superficies. Para nuestros experimentos la información más relevante es la que se obtiene de la emisión de átomos provenientes de colisiones binarias de proyectiles con los átomos del blanco. Aquí, conociendo el ángulo de detección y la energía de la partícula emitida se obtiene información sobre la masa de ésta y sobre la estructura atómica de la superficie.

En la figura 2.2 se muestran esquemas que describen estos dos procesos básicos. El primero es la dispersión de un ion incidente después de interactuar con un átomo del blanco, el segundo es la emisión de un átomo desde la superficie producto de una colisión única.

El ion incidente de energía  $E_0$  y masa  $M_p$  se acerca con con parámetro de impacto  $b$ , luego de la colisión es dispersado en un ángulo  $\delta$ , y energía  $E_p$ . Dependiendo del



**Figura 2.2:** (A) Esquema de colisiones binarias que son de interés para TOF-ISS. (B) TOF-DRS

ángulo de incidencia, de la muestra puede ser arrancado un átomo blanco con energía  $E_R$  y masa  $M_R$  a un ángulo de salida  $\Psi$ . La energía del átomo emitido está dada por 2.1, mientras que la energía del proyectil dispersado se calcula con la ecuación 2.2.

$$E_R = E_0 \frac{4}{(M_R/M_P + 1)^2} (M_R/M_P) \cos^2(\Psi) \quad (2.1)$$

$$E_P = E_0 \frac{(\cos(\delta) + \sqrt{(M_R/M_P)^2 - \sin^2(\delta)})^2}{(M_R/M_P + 1)^2} \quad (2.2)$$

Dado que los átomos emitidos del blanco son en su mayoría neutros conviene hacer uso de la técnica de TOF. Esta técnica requiere que el haz incidente sea pulsado y mediante un convertidor tiempo-amplitud (TAC) se mide el tiempo que tarda la partícula en recorrer la distancia entre la muestra y el detector, que típicamente es del orden del metro. Si se determinan los intervalos de tiempos entre las diferentes partículas y los iones reflejados cuya masa es conocida, es posible determinar las masas de todas las partículas detectadas.

El tiempo que tarda en recorrer la distancia entre muestra y detector, ya sea de un átomo del blanco o de un ion dispersado, se puede calcular mediante las relaciones 2.3 y 2.4.

$$T_R = \sqrt{\frac{M_R L^2}{2E_R}} \quad (2.3)$$

$$T_P = \sqrt{\frac{M_P L^2}{2E_P}} \quad (2.4)$$

En donde la longitud  $L$  es el camino que recorre la partícula desde la muestra hasta el detector. Con los eventos de partículas detectadas y los tiempos de vuelo se construye un histograma que conforma el espectro característico del proceso de dispersión de

iones[65].

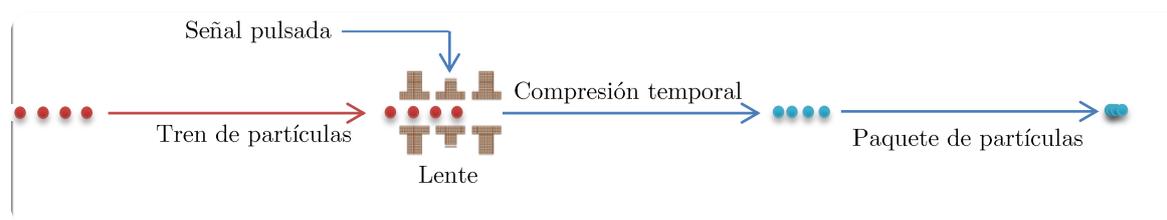
Por la energía baja (4 keV) y los proyectiles utilizados (H, He, Ar, Ne, N, Kr) la técnica resulta sumamente sensible a las últimas capas atómicas de la superficie, pudiendo discriminarse las contribuciones provenientes de las dos o tres últimas capas. Por otro lado, dado que la fluencia necesaria para obtener un espectro con estadística razonable es muy baja, del orden de ( $< 10^{11}$  o  $< 10^{12} \frac{\text{iones}}{\text{cm}^2}$ ), y que la detección es multicanal, la técnica genera un daño muy bajo en la mayoría de las superficies, aún en aquellas compuestas por moléculas orgánicas que son particularmente sensibles a la irradiación. El tiempo de adquisición típico para un espectro es de 1 a 5 min, lo cual permite seguir la evolución de la superficie con la exposición o con la temperatura de la muestra con mucho detalle. Gracias a que el detector tiene una sensibilidad similar para los iones dispersados y para los átomos neutros emitidos, las intensidades relativas de los picos característicos medidos para cada masa están directamente relacionadas con la cantidad de cada uno de ellos sobre la superficie. Esto es así siempre y cuando se puedan descartar efectos de sombra o enfoque que pueden afectar estas relaciones. Finalmente, otro aspecto de interés para moléculas orgánicas es que se puede detectar hidrógeno, que es un átomo difícil de detectar con espectroscopías de electrones.

En el marco del mejoramiento de la técnica se realizaron simulaciones y algunas pruebas para mejorar la resolución temporal del haz de iones que se describen a continuación.

### 2.3.1. Resolución temporal del haz de iones

El ancho de los pulsos del haz es de suma importancia en TOF-DRS pues determina un límite en la resolución temporal del espectro TOF. En el proceso de optimización de la técnica de dispersión de iones se modeló en *SIMION*<sup>®</sup> el comportamiento de un dispositivo llamado “*buncher*”. Este dispositivo permite enfocar temporalmente un pulso de partículas cargadas. Para ello se inicia la simulación con un tren de partículas igualmente espaciadas temporalmente que viajan a lo largo de una lente tipo Einzel; en determinado instante la lente es excitada con un pulso de alto voltaje y de duración muy corta que hace que las partículas que encabezan el tren se frenen al entrar en la zona de la lente mientras que las que están al final del tren no experimentan la perturbación (pues el pulso ya se apagó). De esta manera se logra que el tren sea condensado en un paquete de partículas cuya dispersión temporal es menor, tal como se indica esquemáticamente en la figura 2.3.

Se realizaron pruebas experimentales usando una de las lentes ubicadas a lo largo de la línea del acelerador conectada a un sistema de pulsos de tensión cortos de varios kV, prestado por otro grupo para realizar estas pruebas. Se trabajó en la sintonización de los pulsos de la lente con los pulsos propios de la fuente del acelerador, alcanzándose a



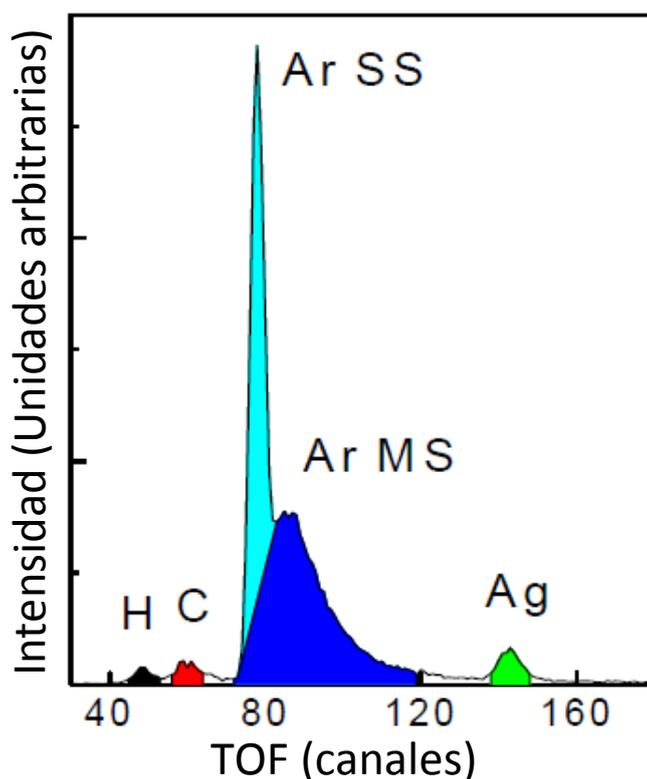
**Figura 2.3:** Simulación del tren de partículas en un sistema de “bunching”.

observar un aumento muy significativo en la resolución temporal en un haz transmitido en una lámina delgada, sin desmedro de la intensidad del mismo (del orden de algunos nanosegundos). Se determinó que hacen falta pulsos de más de 2 kVolt para obtener una mejora significativa en un haz de 4 keV. La implementación definitiva de esta mejora está aún pendiente, a la espera de la adquisición de un generador de pulsos de alta tensión.

### 2.3.2. Espectros de Tiempo de Vuelo

Un ejemplo de espectro característico obtenido mediante TOF-DRS en Ag antes de ser sometida a un proceso de limpieza se muestra en la figura 2.4. El espectro está formado por los picos característicos de los átomos de H y C emitidos (contaminantes) y de Ag emitidos, y por el de iones de Ar reflejado en la superficie. Para este último se delinearon la contribución de colisión única (colisión binaria Ar-Ag) y la contribución de colisiones múltiples que incluye las interacciones con los adsorbatos. En el caso que la superficie se encontrara completamente limpia, se deberían observar sólo los picos correspondientes al proceso de dispersión de Ar en Ag y el debido a los átomos de Ag emitidos. Para la superficie Ag(111) este último no es observable en todas las direcciones acimutales, la observación dependerá de los efectos de sombra o de enfoque de los iones incidentes en la dirección acimutal específica. Por ser superficies muy compactas estos efectos son muy notables tanto en Ag(111) como en Au(111) y menos en superficies más abiertas como en GaAs(110). La variación de este pico con el ángulo acimutal aporta información acerca del orden cristalográfico de la superficie a corto alcance. Con la variación del ángulo polar se pueden hacer mediciones más penetrantes o más rasantes en la capa de estudio. En los capítulos dedicados a la presentación de resultados con esta técnica se explica más en detalle el efecto debido a los ángulos de medición en los espectros obtenidos.

Cuantificar las cantidades de átomos presentes en la superficie en términos absolutos es un proceso difícil. Por un lado puede haber superposición entre los picos de átomos emitidos y el de dispersión, que usualmente es mucho más intenso y se puede extender temporalmente a las regiones de los átomos emitidos. Esto a veces se soluciona cambiando el tipo de proyectil incidente o el ángulo de observación. Otro efecto



**Figura 2.4:** Espectro típico de dispersión de iones para una muestra de plata cubierta parcialmente con H y C.

que contribuye de una manera difícil de cuantificar es el de sombra o enfoque de las trayectorias, el cual está relacionado con la estructura atómica de la superficie. Trabajando a ángulos de incidencia y de observación relativamente grandes y con superficies no muy compactas a veces es posible disminuir estos efectos. También hay incertezas relacionadas con un pobre conocimiento de las secciones eficaces absolutas de cada proceso de dispersión y con la determinación precisa de las fluencias. Todo esto hace que la cuantificación absoluta sea un objetivo a perseguir, pero difícil de alcanzar. No obstante, muchas veces es posible trabajar en forma comparativa. Por ejemplo si por simulaciones se sabe que se trabaja en condiciones sin enfoques específicos, el área del pico de átomos emitidos correspondiente al sustrato limpio (antes de la adsorción) corresponde a una monocapa. Luego, midiendo las intensidades relativas de los otros picos de átomos emitidos, después de cubrir la superficie con otras especies, y con las secciones eficaces correspondientes (determinadas con el mismo modelo o en forma relativa) es posible estimar la fracción cubierta para el régimen de la submonocapa.

Finalmente, la ausencia de daño por radiación se comprueba tomando muchos espectros (más de 10) después de una exposición particular y verificando que todos los espectros se parecen, observando que no haya ningún cambio en las características espectrales, tanto en la forma general como en la relación de las intensidades de los blancos primarios.

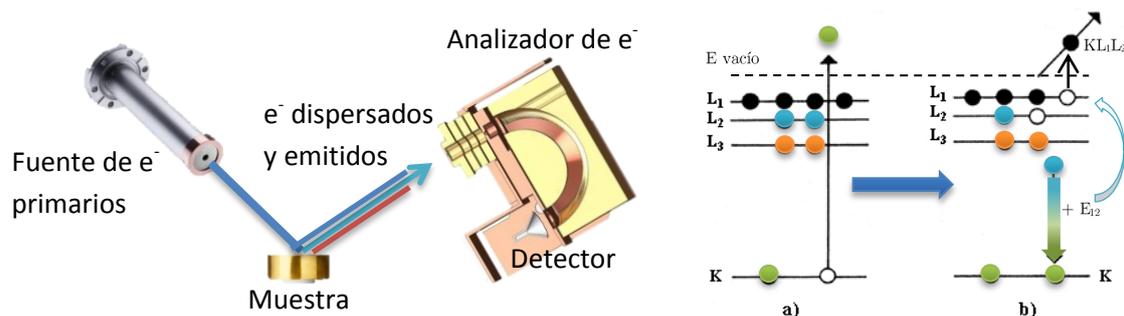
## 2.4. Espectroscopía de electrones Auger

La espectroscopía de electrones Auger es una técnica de análisis ampliamente usada en la ciencia de materiales y de superficies. Se basa en el proceso de emisión Auger excitada por medio de rayos X o de electrones en el rango de 2-50 keV. Para este trabajo en particular fueron usados electrones en el rango inferior de energía, de 2 keV. La técnica consiste en bombardear la muestra con electrones y simultáneamente se analizan en energía y se detectan los electrones emitidos desde la muestra, ya sean primarios (reflejados), los secundarios y los que provienen específicamente del proceso Auger, que se describe abajo.

### 2.4.1. El efecto Auger

La foto emisión y la electro emisión se inician a partir de la ionización de un átomo que inicialmente estaba neutro y luego queda cargado positivamente al perder un electrón a causa del bombardeo. Al ionizarse un átomo por emisión electrónica desde una capa interna dada, los electrones que se encuentran en niveles más altos de energía tienden a llenar el hueco, y al hacerlo pueden ocurrir dos efectos que compensan la diferencia de energía entre los niveles. Una posibilidad es que se emita un fotón y la otra es que se emita un electrón. Este último proceso se denomina efecto Auger (figura 2.5). El fotón emitido en el proceso radiativo tiene una energía característica de la diferencia de energía entre los niveles de la transición del electrón. En el caso Auger, los electrones emitidos (electrones Auger) también tienen una energía característica del nivel y del átomo excitado, dando a la técnica la especificidad química necesaria para identificar todos los elementos a partir del Li.

En el caso de que el electrón Auger se origine en el interior del sólido pierde energía en las colisiones con los demás electrones y puede quedar atrapado en el material. Si el electrón fue producido cerca de la superficie tiene una cierta probabilidad de escapar con una pérdida de energía pequeña o nula. La detección y análisis de energía de estos electrones da información de la composición elemental de la superficie (y de las regiones cercanas), típicamente hasta algunas capas. En general el proceso de emisión electrónica por Auger es minoritario frente a la excitación de otros electrones secundarios originados en la cascada de colisiones electrónicas, muchos de los cuales también pueden escapar de la superficie. Esta última contribución genera un espectro de energías continuo, que se extiende hasta cerca de la energía del haz incidente, con un máximo muy intenso en la región de algunos eV. Los electrones Auger, que poseen energías más definidas conforman picos pequeños superpuestos al fondo intenso de electrones secundarios. Toda la información proviene de los picos de electrones Auger que deben ser separados del fondo mencionado.



**Figura 2.5:** Esquema del experimento e ilustración del proceso de emisión Auger: (a) átomo ionizado en la capa K producto de la colisión con el haz de electrones primarios, (b) Mecanismo Auger por el cual se llena el hueco de la capa K, la diferencia de energía es usada por el electrón de la capa L1 que resulta emitido (electrón Auger)  $KL_1L_2$ .

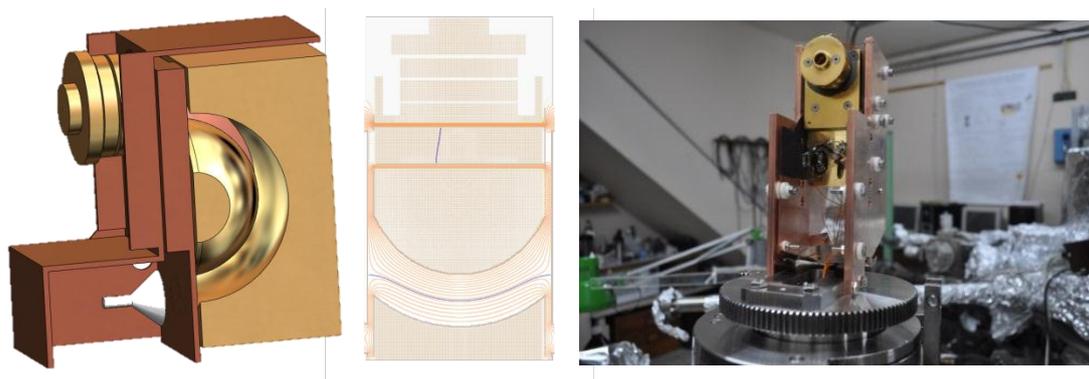
Dado que el fondo de electrones secundarios varía muy suavemente con la energía la forma más simple de separar ambas contribuciones es derivando el espectro. Existen dos formas usuales de operación que permiten derivar el espectro. La primera consiste en medir directamente el espectro derivado mediante el uso de un lock-in. Este modo requiere que el detector funcione como un amplificador de corriente y exige corrientes de bombardeo del orden del  $\mu A$ . La segunda posibilidad es medir el espectro normal, con el detector operando en modo de pulsos y proceder a derivar el espectro por software posteriormente a su adquisición. La ventaja de esta segunda opción es que la corriente de bombardeo se reduce al menos en un factor 10. Sin embargo, contrariamente a lo que sostienen los fabricantes de estos equipos, la estadística que se obtiene con este segundo método es usualmente inferior a la de operación con “Lock-in”. Para este trabajo la operación con lock-in está básicamente prohibida por el daño que genera la radiación electrónica a las muestras con capas orgánicas. Por este motivo los espectros Auger presentados en este trabajo se adquirieron en modo pulsos y con un compromiso entre daño generado y estadística obtenida.

Todos los experimentos de AES fueron realizados con un analizador de electrones hecho en el laboratorio para los requerimientos específicos del equipo y que es descrito a continuación.

### 2.4.2. Analizador de electrones

El analizador construido en el laboratorio es del tipo esférico, de  $180^\circ$ , de paso simple, y está montado en una plataforma rotatable controlada desde el exterior de la cámara (figura 2.6). Fue diseñado para realizar mediciones a energías relativamente altas (1000 eV) y a bajas energías (del orden del eV). Esto representa un compromiso entre tener una buena resolución a altas energías (que requiere un analizador grande) y poder operar bien a energías de paso por debajo del eV (donde un analizador pequeño es preferible). De este compromiso surgió un radio para la trayectoria media de 35 mm,

un espaciamiento entre hemisferios grande, ranuras de colimación y entrada del orden de 1 mm, construcción en materiales no magnéticos. El montaje sobre una plataforma rotatable hace posible realizar mediciones en un rango amplio de ángulo de observación (desde  $0^\circ$  -  $130^\circ$ ). El analizador está compuesto por dos hemisferios con radios internos de 28 y de 42 mm. Con estas dimensiones se obtiene una constante del analizador de 0.833. El detalle del desarrollo experimental de este equipamiento puede ser visto en el anexo B, y parcialmente en la figura 2.6.



**Figura 2.6:** Ilustraciones del analizador de electrones esférico de paso simple montado en la cámara principal, imagen del CAD, una simulación de campo eléctrico a partir del modelo CAD, y una fotografía del montaje final sobre la plataforma rotatable.

La resolución natural del analizador es cercana a 1.5 % del valor de la energía incidente. Esta puede ser modificada dependiendo del modo de operación del instrumento.

Existen dos modos de operación para este instrumento, el primero denominado CAE es un modo en donde la resolución y la energía de análisis (o de paso) en el sector esférico es constante, pero la transmisión disminuye hacia altas energías. Este modo es comúnmente utilizado en XPS y UPS. El segundo modo de operación es el modo CRR donde se retarda la energía incidente en un factor constante. La resolución aumenta cuando se aumenta el CRR, a costa de una reducción en la transmisión. En este modo la transmisión aumenta con la energía. Este modo es comúnmente utilizado en AES. Los detalles de la forma de operación del analizador se detallan en el anexo.

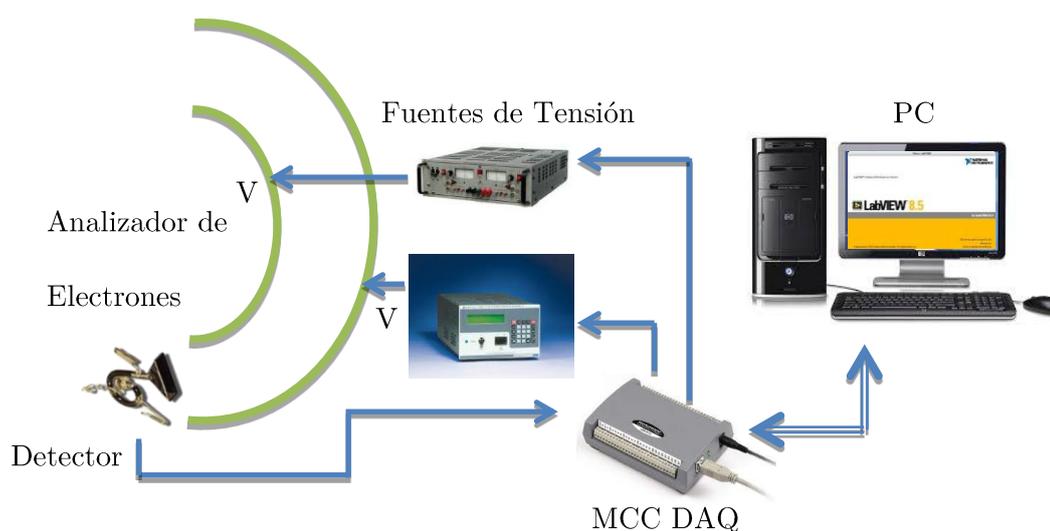
### 2.4.3. Sistema de adquisición de datos

El sistema de adquisición de datos fue desarrollado específicamente para controlar y para obtener los datos del analizador de electrones descrito anteriormente. Las técnicas que utilizan este sistema son AES, EELS y UPS. El sistema está conformado por tarjetas de adquisición de datos que además tienen la capacidad de colocar voltajes controlados. Estas tensiones tienen resolución de 1 mV y se aplican directamente al analizador cuando se trabaja a energías bajas o pueden usarse como las señales de control de las fuentes de alto voltaje como ocurre en AES. Todos estos lazos de control

se manejan a través de una computadora con un programa diseñado en el ambiente de programación virtual *LabView*<sup>®</sup>.

Dependiendo de la técnica a utilizar es necesario hacer uso de diferentes tipos de fuentes. Las fuentes de alta tensión usadas en AES por ejemplo son de alta estabilidad y precisión. Una de ellas además es bipolar, debido a que en ciertas condiciones de análisis se requiere realizar excursiones en uno de los hemisferios o los colimadores desde voltajes negativos a voltajes positivos sin tener que apagar o interrumpir la tensión de salida. Para otras técnicas como HREELS o UPS se requieren fuentes de baja tensión con alta resolución, buena estabilidad y muy poco ruido.

El criterio de diseño del hardware y del software se basó en los rangos necesarios de análisis para las técnicas mencionadas, la resolución, la velocidad de muestreo, las facilidades de adquisición y la compatibilización con los sistemas y fuentes pre-existentes en el laboratorio (figura 2.7). La descripción más detallada de esta sección se encuentra en el anexo A.



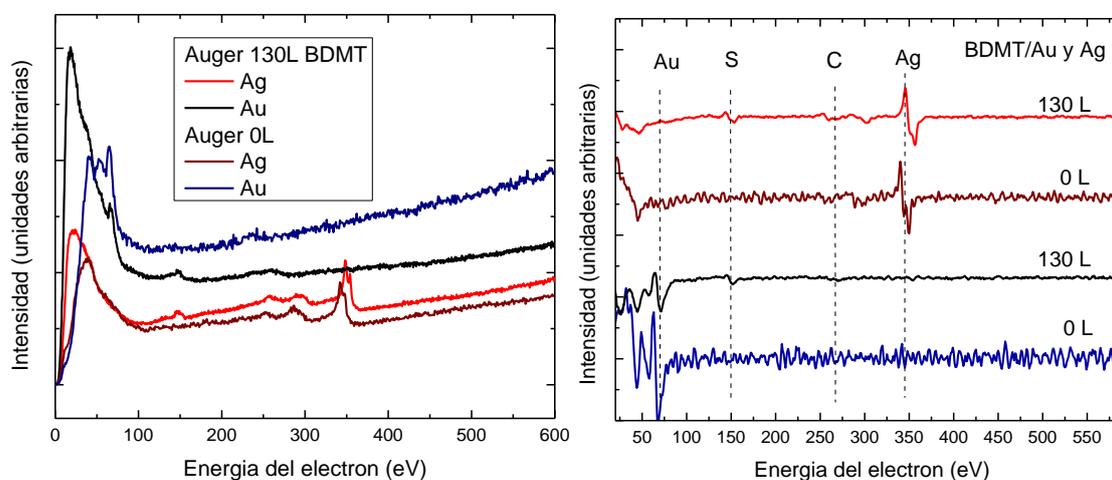
**Figura 2.7:** Esquema en bloques del sistema de control y de adquisición de datos.

El sistema de adquisición es versátil gracias a la implementación con tarjetas USB y su programación en *LabView*<sup>®</sup> facilita las operaciones de control de las tarjetas. A su vez el programa tiene un entorno amigable para las diferentes técnicas de análisis que hacen uso de este recurso.

#### 2.4.4. Espectro Auger

Un ejemplo de espectros Auger medidos con el equipo descrito se muestra en la figura 2.8. Estos espectros corresponden a muestras de Au y Ag sobre las que se han depositado moléculas de BDMT. La molécula de BDMT está compuesta por H, C y S. El hidrógeno no es posible verlo mediante esta técnica, pero es posible ver las señales correspondientes al S, C, Au y Ag que dan una idea de las cantidades de estas especies

químicas presentes en la superficie. La posición del pico Auger principal de Ag fue usada como referencia para calibrar las tensiones aplicadas al analizador.



**Figura 2.8:** Espectro Auger normal y 1ª derivada para muestras de Au y Ag limpias, y en las cuales ha sido depositada una capa de moléculas de BDMT.

## 2.5. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS)

La espectroscopía de pérdida de energía de electrones es una técnica que permite estudiar excitaciones electrónicas y vibraciones de átomos y moléculas en la superficie mediante el análisis del espectro de energía de electrones dispersados desde dicha superficie. El experimento consiste en irradiar una muestra con electrones de baja energía, típicamente por debajo de los 100 eV, y analizar el espectro de los mismos electrones luego de reflejarse en la superficie. El espectro normalmente contiene un pico dominante centrado en la energía incidente que corresponde a electrones reflejados elásticamente y hacia energías menores puede presentar una serie de estructuras y picos superpuestos a un fondo continuo compuesto por:

1. Electrones reflejados que perdieron energía en la generación de excitaciones.
2. Electrones secundarios.

Las excitaciones electrónicas están descritas por la función dieléctrica del material, que da información sobre la respuesta del material a la presencia de un campo electromagnético externo. El tipo de excitación que se genera en la superficie por el bombardeo electrónico depende de la energía incidente. En la espectroscopía Auger se obtiene la información a partir de la excitación de las capas atómicas internas y por este motivo es necesario un haz incidente del orden de los keV. En EELS generalmente

se trabaja con electrones en el rango de las decenas de eV para excitar plasmones y transiciones individuales de electrones de la banda de conducción, que generan pérdidas de energía en el haz incidente en el orden del eV. Las vibraciones moleculares en cambio generan pérdidas de energía mucho menores, en el rango de los meV, y para poder observarlas hace falta aumentar mucho la resolución en energía de todo el sistema, tanto de la fuente de electrones como del analizador de energía. La técnica para estudiar las vibraciones moleculares en superficies mediante bombardeo electrónico se suele denominar como HREELS, donde se ha agregado el prefijo *High Resolution*. HREELS provee información similar a IRRAS, nunca alcanza la resolución de ésta (por medios ópticos) sin embargo posee como ventaja una mayor sensibilidad a la superficie. A continuación describimos el equipamiento desarrollado para baja (EELS) y alta resolución (HREELS).

### 2.5.1. Monocromador de electrones

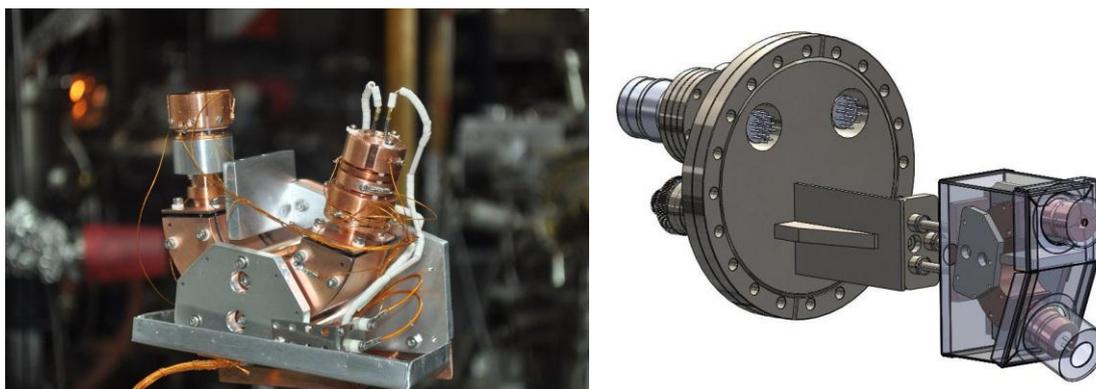
Para llevar a cabo los experimentos de EELS se requiere una fuente de electrones de alta estabilidad, preferentemente con monocromador de electrones. Esto último es necesario porque la temperatura de trabajo de los filamentos emisores de electrones genera una incerteza en la energía del orden de 0.5 eV o más. Esta incerteza en la energía incidente es muy alta cuando se trata de medir excitaciones en el rango de los eV. Además del monocromador de electrones, hay otros requerimientos tales como reducir los campos magnéticos en toda la región de movimiento de los electrones y un analizador de energía de electrones que posea suficiente resolución. A fin de poder medir las pérdidas de energías en función del momento transferido es necesario también que al menos uno de los componentes, la fuente de electrones o el analizador, pueda rotar en forma independiente.

Los requerimientos para trabajar en condiciones de alta resolución (experimentos de HREELS) son los mismos que se describieron arriba pero donde todo debe optimizarse: un mejor control de los campos en la cámara, en la resolución en energía, en el ruido de las fuentes de tensión, etc. En particular es crítica la reducción del campo magnético por debajo de 10-15 mGauss, de campos eléctricos espurios, de ruidos en los mV o inestabilidades en las fuentes de tensión que controlan el instrumento. Asimismo, debe tenerse especial cuidado en la calidad y tipo de superficie usada en los analizadores y monocromadores donde se pueden generar potenciales que varían durante experimentos de adsorción en los cuales se modifica la atmósfera de trabajo. Todos estos factores deben optimizarse para obtener precisión en el análisis del orden de la decena de mili eV.

Si se adquiere todo el equipo junto, resulta altamente costoso ( $\approx 100.000$  USD) y aparecen restricciones por el uso de espacio en la cámara que no son compatibles

con las otras técnicas de análisis incluidas en la cámara principal. Por este motivo se decidió construir un sistema desarrollado específicamente para esta cámara. Para ello la cámara de vacío fue construida en  $\mu$ -metal macizo, el analizador fue construido con el mismo radio medio que un monocromador de la empresa Comstock Inc. (EG-451). A esta empresa se compraron los componentes básicos para un cañón de electrones, un sector hemisférico de análisis y una lente de enfoque. Con estos componentes se desarrolló la fuente monocromatizada de electrones que se describe a continuación.

Todos los componentes básicos adquiridos a Comstock se limpiaron y las piezas de cobre se cubrieron con un baño electroquímico de Au. Todos los componentes (tornillos, soportes, etc) fueron demagnetizados y en algunos casos reemplazados por otros no magnéticos contruidos en aleaciones de CuBe. Se construyó un sistema de soporte y de desplazamiento en UHV donde se montó toda la fuente de electrones y se construyó un blindaje eléctrico y magnético. Se diseñó y construyó un deflector de electrones para colocar en la etapa siguiente a la última lente de enfoque. Se procedió a realizar el cableado del sistema teniendo especial cuidado de blindar los cables de corriente de filamento por los campos que estos pueden generar. Por otro lado se construyó toda la electrónica de comando. Este sistema junto con el analizador descrito y el sistema portamuestras completan los componentes del equipo de EELS o HREELS dependiendo de la resolución máxima de trabajo del haz incidente. En la figura 2.9 se muestra una foto de la fuente de electrones con monocromador y una imagen CAD del soporte y sistema de desplazamiento desarrollado. Más detalles del diseño de este equipamiento se describen en el anexo C.



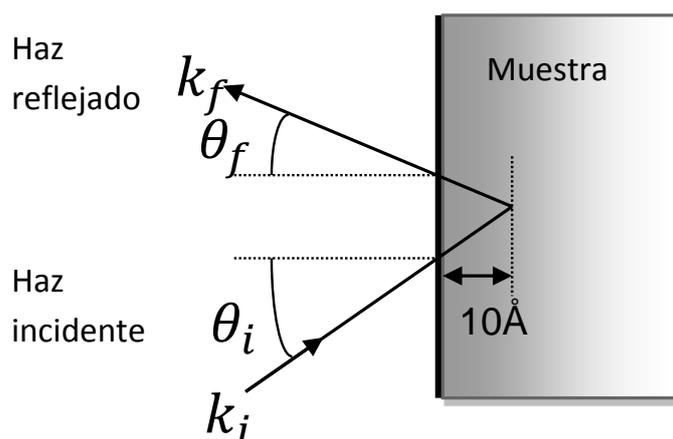
**Figura 2.9:** Fuente de electrones monocromatizada para EELS y HREELS, y sistema de montaje y desplazamiento en UHV.

El equipo actualmente está en funcionamiento razonable, con una resolución cercana a los 40 meV para energías de trabajo entre 5 y 10 eV. Para alcanzar totalmente las condiciones de HREELS es necesario seguir optimizando el desempeño del equipo. A continuación se muestran ejemplos de su funcionamiento.

### 2.5.2. EELS de baja resolución (excitación electrónica)

Como se mencionó anteriormente la interacción de la radiación electromagnética con los metales es debida en gran medida a los electrones de conducción libres en el metal. De acuerdo con el modelo de Drude (teoría clásica de la conducción en metales), los electrones libres oscilan  $180^\circ$  fuera de fase con respecto al campo eléctrico de conducción. Como consecuencia, la mayoría de los metales poseen una constante dieléctrica negativa a frecuencias ópticas. Esto provoca, por ejemplo una reflectividad muy alta. Por otra parte, en este mismo rango de frecuencias ópticas el gas de electrones libres del metal posee oscilaciones de densidad de carga tanto del volumen como de la superficie, con frecuencias de resonancia distintas para plasmones de volumen o de superficie.

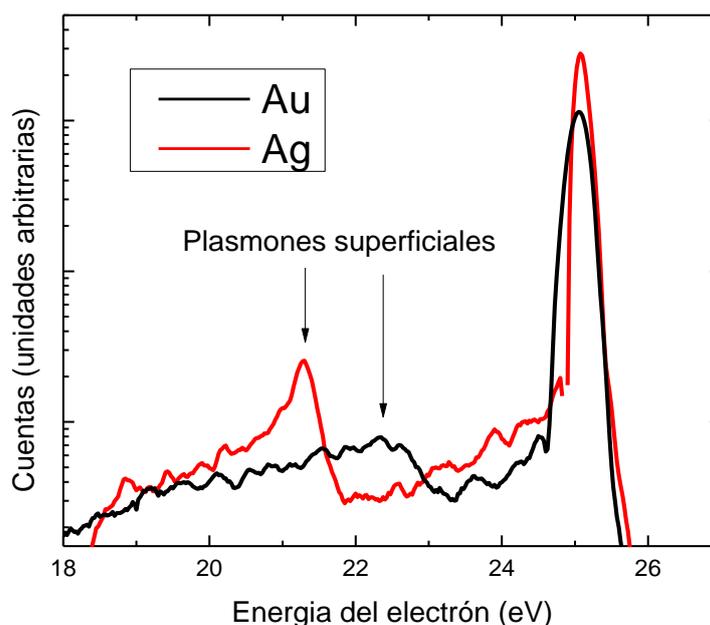
Para los experimentos llevados a cabo con el equipo fue de mayor interés la observación de los plasmones de superficie. El motivo de esto es que al colocar un adsorbato sobre la superficie se espera observar un cambio en la densidad de carga superficial, por ejemplo mediante algún cambio en la frecuencia de oscilación de los plasmones superficiales. Para esto el haz incidente debe tener la energía suficiente para excitar los estados de superficie y excitar menos los estados de volumen. Por ello se comenzó con una energía incidente no superior a 25 eV, ya que a medida que aumenta la energía también aumenta la penetración de los electrones en la muestra. A 30 eV por ejemplo, se empezó a observar una fuerte contribución de la excitación de los estados de volumen en los espectros medidos. Con el rango de energías en las que se trabajó se espera que la distancia promedio de penetración sea de alrededor de  $10 \text{ \AA}$  (figura 2.10).



**Figura 2.10:** Geometría de trabajo en un experimento de EELS, se indica la penetración típica de los electrones.

Para poner a prueba la instrumentación se procedió a medir el espectro de pérdida de energía de electrones de 25 eV sobre las superficies de Au (111) y Ag (111) limpias. Como puede verse en la figura 2.11 los plasmones de superficie aparecen en las posiciones reportadas previamente (alrededor de 2.6 eV (450 nm) de la energía incidente

para Au y a 3.7 eV (330 nm) para Ag)[4, 5]. En el capítulo 5 se discutirán en detalle las mediciones realizadas con esta técnica sobre estas superficies, puras y cubiertas con ditioles. En particular se discutirán mediciones realizadas variando el ángulo de observación para obtener las curvas de dispersión de estas excitaciones en función del momento paralelo transferido y cómo se afecta el espectro de pérdida al colocar en la superficie moléculas de BDMT .



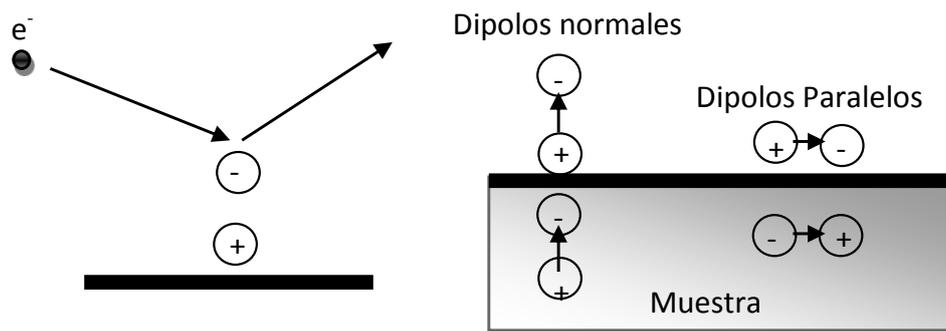
**Figura 2.11:** Espectro de pérdida de energía asociado a excitaciones electrónicas en muestras de Au y Ag limpias.

### 2.5.3. EELS de alta resolución (vibraciones moleculares)

Cuando la energía de los electrones está alrededor de los 5 eV ya no se producen electrones secundarios y se disminuye mucho la excitación electrónica en el material. A estas energías se generan principalmente vibraciones de los átomos de la red o de los adsorbidos, haciendo oscilar los dipolos asociados a los enlaces atómicos o moleculares cuando entran en resonancia con la fuente de radiación incidente. Los dipolos contribuyen (orientación normal) o contrarrestan (orientación paralela) los efectos dipolares en el vacío circundante (figura 2.12).

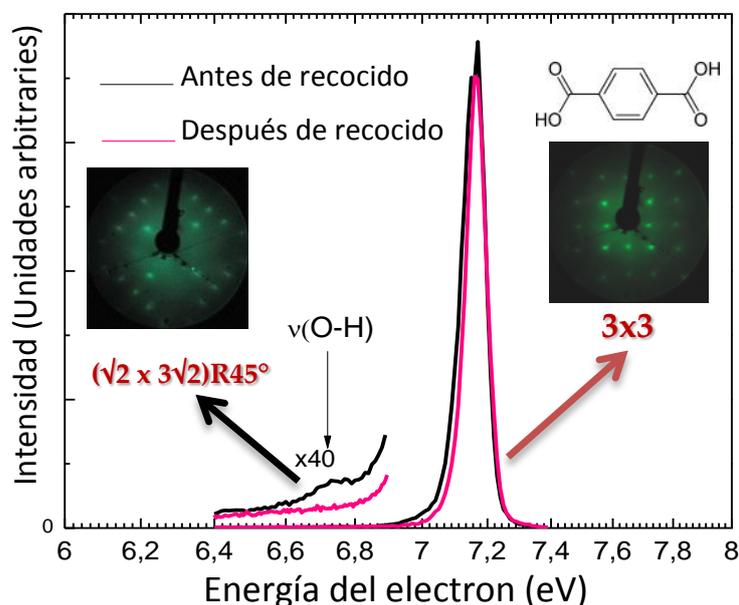
### 2.5.4. Espectro HREELS e EELS

Las condiciones actuales son adecuadas para estudiar algunas excitaciones de vibraciones moleculares como la indicada, a modo de prueba, en la (figura 2.13). En esta figura se muestra el pico elástico a 7.15 eV medido para una monocapa de TPA sobre



**Figura 2.12:** Esquema de dispersión por el cual los electrones incidentes interactúan con los dipolos eléctricos de la superficie de estudio.

Cu(100) antes y después de calentar la muestra. El recocido rompe los enlaces O-H, generando una deprotonación de la molécula con lo cual la pérdida de energía asociada a la vibración  $\nu(\text{O-H})$  no está presente en el espectro después del recocido. Los patrones de difracción mostrados en la figura son representativos de las fases formadas antes y después del recocido. La medición del espectro HREELS permite probar en forma clara el efecto de ruptura del enlace O-H, aún cuando el H podría quedar en la superficie, demostrando de esta manera la utilidad de la técnica para estudios de moléculas en superficies.



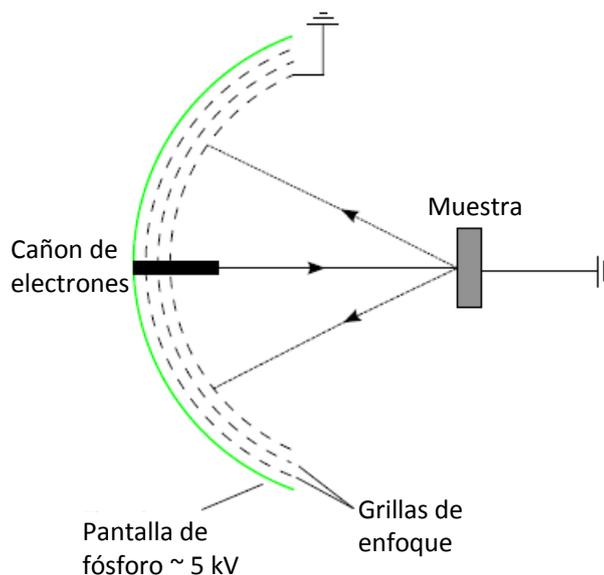
**Figura 2.13:** Espectro de pérdida de energía para electrones de 7.15 eV (HREELS) en la superficie Cu(100) cubierta con moléculas TPA (ácido tereftálico). Los espectros fueron tomados antes y después del recocido de la superficie cubierta con moléculas

Con estos ejemplos se resume el estado actual de la implementación de la técnica HREELS en el laboratorio. Es adecuada para estudiar excitaciones electrónicas y vibraciones moleculares de energías relativamente altas ( $>100$  meV), pero para estudiar

otras vibraciones moleculares es necesario bajar la energía incidente a unos 5 eV y aumentar la resolución del haz hasta alrededor de 10 - 20 meV.

## 2.6. difracción de Electrones - LEED

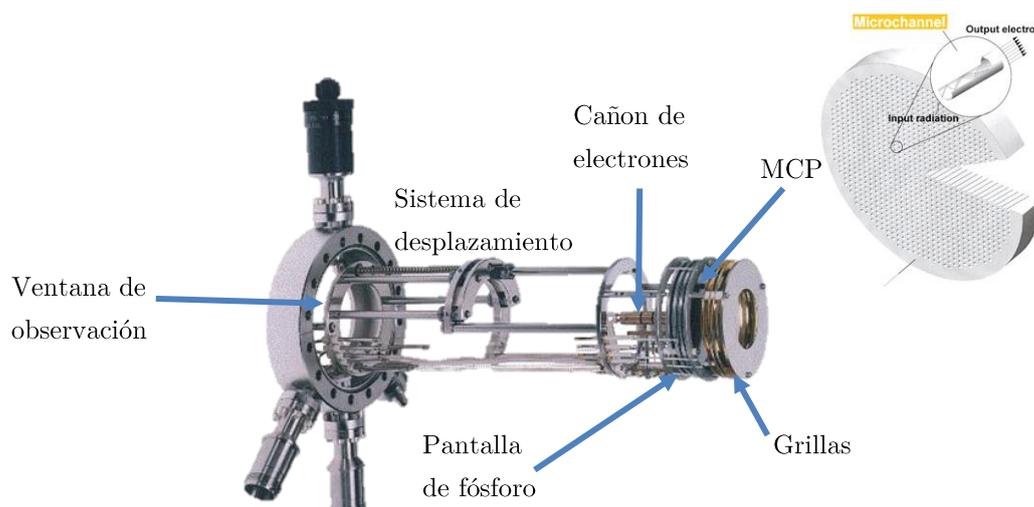
El experimento típico de LEED se representa esquemáticamente en la figura 2.14. En éste un cañón de electrones genera un haz de electrones con una energía entre 30 eV y 500 eV (longitud de onda entre 2 - 0.5 Å), estos electrones son dirigidos hacia la muestra, que se encuentra en una posición normal al cañón de electrones. Una serie de grillas rechazan los electrones que son inelásticamente retro-dispersados de la muestra, dejando pasar solo los que se han sido dispersado elásticamente. Estos se colectan en una pantalla de fósforo que opera a un potencial de aceleración de 2 a 4 kV. Para muestras cristalinas, los haces son reflejados elásticamente sólo en aquellas direcciones que cumplen con la ley de Bragg, formando entonces un patrón de difracción con máximos muy bien definidos que aparecen como puntos brillantes en la pantalla. Debido a la geometría experimental, los puntos del patrón de difracción en la pantalla de fósforo son simplemente una proyección de la esfera de Ewald y la red recíproca. La medición cuidadosa de la separación entre los puntos difractados permite la determinación del parámetro de red de la superficie y la disposición geométrica de los puntos está relacionada con la simetría de la superficie.



**Figura 2.14:** Geometría experimental para LEED. Los electrones del cañón de electrones se dirigen hacia la muestra conectada a tierra en incidencia normal. Los electrones retro-dispersados inelásticamente son filtrados (o rechazados) por las grillas mientras que los electrones retro-dispersados elásticamente son enfocados hacia la pantalla de fósforo. Los electrones dispersados elásticamente son finalmente acelerados a través del potencial de la pantalla que permite observar el patrón de difracción.

No es posible utilizar la transformada de Fourier (comúnmente usada en difracción de rayos X) para obtener la estructura de espacio real a partir de un patrón difracción de electrones. Esto es porque los electrones en el haz difractado han sufrido eventos de dispersión múltiple antes de emerger de la superficie de la muestra y la teoría cinemática de dispersión simple, no está definida para varios eventos de dispersión. Para esto se requiere la teoría dinámica de difracción que se ocupa explícitamente de la dispersión múltiple. En nuestro caso los espectros LEED son contrastados con espectros simulados con el programa LEEDpat o con cálculos DFT realizados en colaboración con investigadores especializados en dicha área.

El equipo de LEED disponible en la cámara principal es ligeramente diferente al mostrado en el esquema de la figura 2.14. Este cuenta principalmente con una mejora comercial que permite operarlo a corrientes más bajas. Un MCP colocado entre las grillas y la pantalla de fósforo (figura 2.15) tiene la función de amplificar el número de electrones que atraviesan las grillas, con lo cual la corriente de bombardeo de la muestra necesaria para obtener un patrón LEED se reduce en un factor 100 respecto de la versión convencional. Esta corriente es del orden de las decenas a centenas de nA, mientras que en un sistema LEED convencional está en el rango de los  $\mu\text{A}$ . Esta es una gran diferencia puesto que las imágenes obtenidas tienen mejor contraste y el daño realizado en el proceso de bombardeo es menor. Esta característica es poco importante en superficies metálicas puras pero cobra gran importancia cuando se trabaja con capas de moléculas adsorbidas. Este equipo acarrea una desventaja, debido a la geometría plana de la MCP, la pantalla de fósforo tras ella debe ser también plana.



**Figura 2.15:** Esquema del equipo LEED existente en el laboratorio.

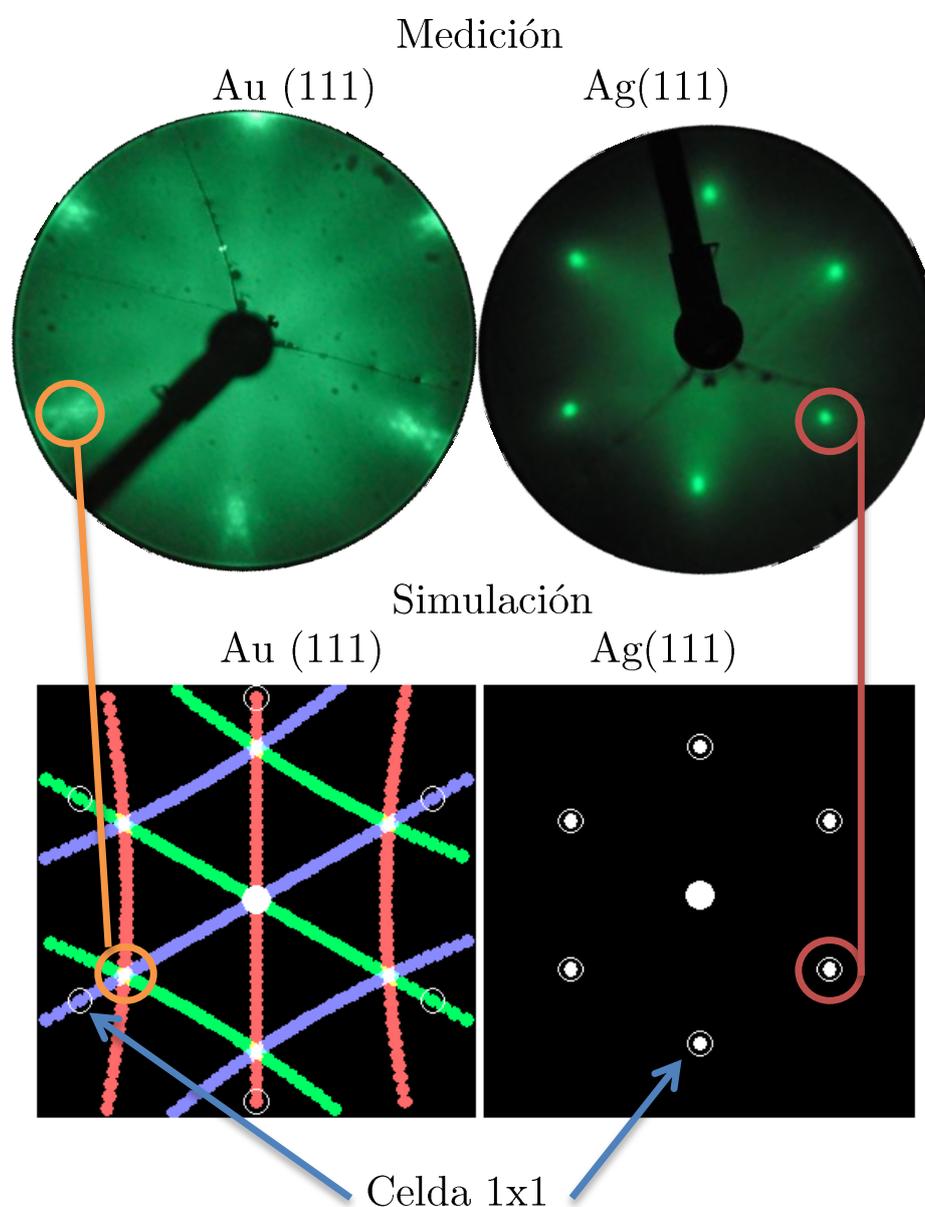
Como el difractograma es una proyección de la esfera de Ewald, al ser medida en una superficie plana se obtiene un patrón LEED con aberraciones. Esto hace que los puntos de difracción aparezcan corridos levemente de sus posiciones reales y para obtener las

distancias del patrón de difracción es necesario corregir esta aberración.

El equipo de LEED posee un sistema de desplazamiento que permite ubicar el instrumento lo más cercano posible a la muestra durante la operación y retraerlo si no está siendo usado.

### 2.6.1. El patrón de LEED

En la figura 2.16 se muestran los patrones LEED para superficies de Au (111) y Ag (111) limpias, obtenidas después de varios ciclos de limpieza y recocido, y los patrones simulados en el programa LEEDpat [83].



**Figura 2.16:** Patrones de difracción LEED para Au (111), Ag (111) y patrones simulados en LEEDpat. Para Au(111) se observa el patrón correspondiente a la reconstrucción de la superficie llamada herringbone, mientras que en Ag se observa un patrón de difracción sin reconstrucción.

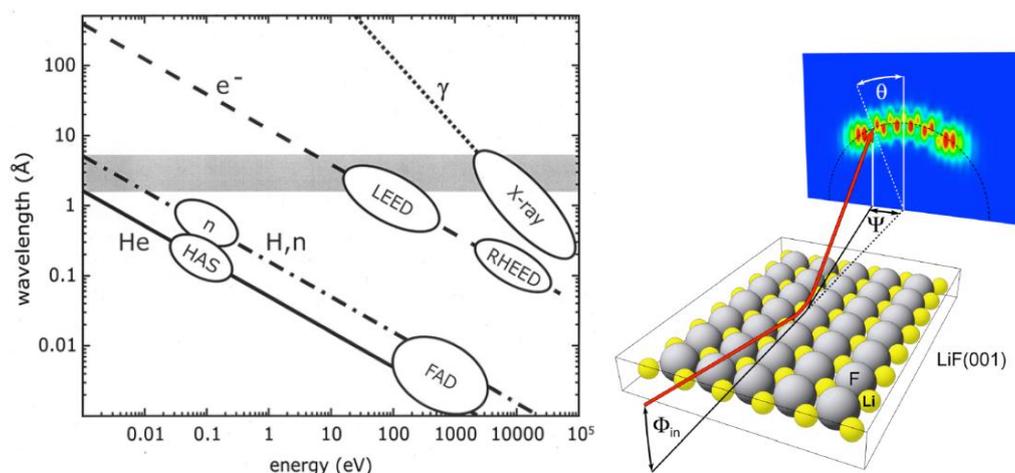
Los patrones LEED dan información acerca del orden cristalográfico de la superficie. En el caso de Au(111) la figura 2.16 muestra el patrón correspondiente a la fase  $22x\sqrt{3}$ , llamada reconstrucción herringbone del Au(111). La simulación muestra cómo se forman los puntos de cruce entre los dominios de difracción. Si nos ubicamos en cada punto de cruce se puede ver como cada punto está rodeado de 6 puntos alrededor formando un hexágono, estos corresponden exactamente a los pequeños hexágonos vistos en el patrón LEED real indicados en la figura 2.16. También se puede observar que la celda  $1 \times 1$  (indicada en las simulaciones) de Au está en otra posición. Esta no es visible en el patrón real y por lo tanto no hay que confundir los puntos del patrón LEED real con la celda  $1 \times 1$  del Au. Para el caso de Ag es más simple puesto que la simulación y el patrón medido coinciden perfectamente.

En el capítulo 5 se discuten los patrones LEED para BDMT sobre las superficies mostradas en esta sección.

## 2.7. Difracción de átomos a incidencia rasante, GIFAD (grazing incidence fast atom diffraction)

Como se mencionó en la sección dedicada a la técnica LEED, la difracción puede observarse para todos los tipos de ondas: Luz, radio, sonido, rayos X, etc. GIFAD, en particular, utiliza átomos y moléculas rápidas (con energía alrededor de los keV) reflejándose especularmente en superficies muy planas a ángulos de incidencia rasante. El experimento se realiza con un haz de átomos neutros para disminuir la interacción más violenta que tendría un ion a estas energías. Si ocurren las condiciones de difracción que se discuten más adelante, el haz reflejado se separa en varias componentes que se interpretan como un patrón de difracción (figura 2.17). Esta técnica combina las ventajas de la difracción de átomos térmicos en términos de sensibilidad a la superficie y la capacidad de seguimiento en tiempo real de la difracción de electrones de alta energía. El principio fundamental dualidad onda-partícula, relaciona la energía  $E$  de la partícula con su longitud de onda mediante la ecuación:  $E = h\nu/2\lambda$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $v$  la velocidad de la partícula. Para este experimento en particular debido a la diferencia entre la longitud de onda y los parámetros de red típicos, se pensaba que el fenómeno de difracción en caso de existir no sería observable [66]. Su descubrimiento surgió de manera inesperada en 2 laboratorios en forma simultánea.

Otras técnicas de difracción como LEED y difracción de rayos X rasantes, tienen longitudes de onda más cercanas al rango de los parámetros de red típicos (2.17). LEED puede resultar una técnica medianamente destructiva y rayos x se limita a los



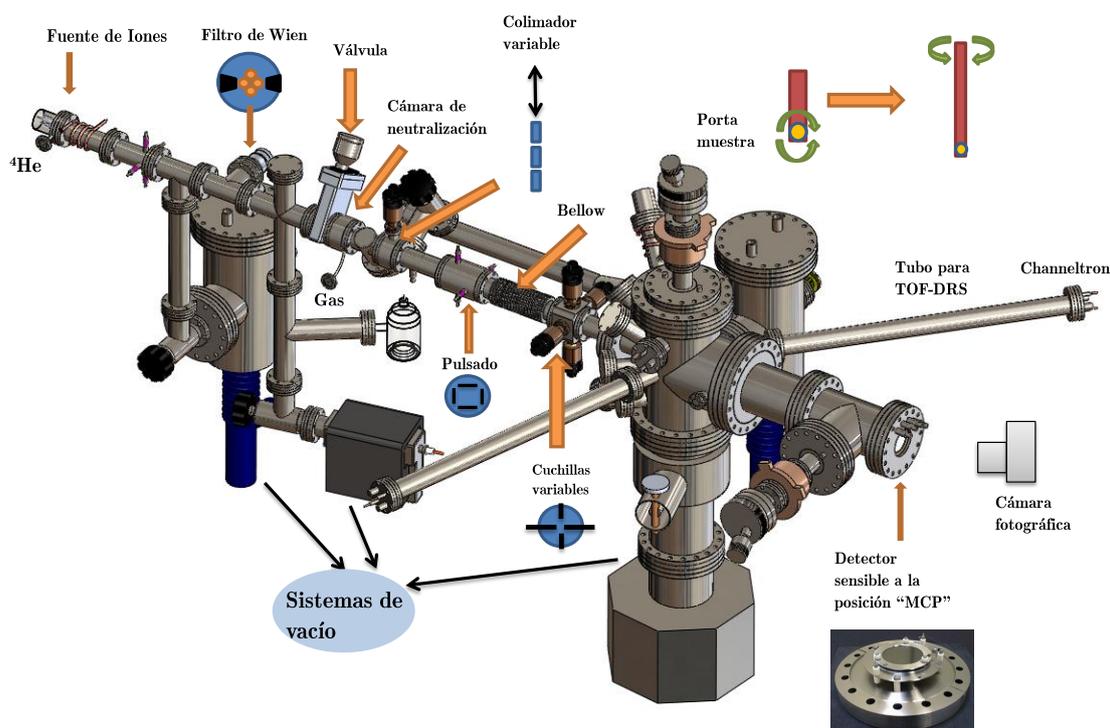
**Figura 2.17:** Posición en el rango de energía y longitud de onda de la radiación incidente que ocupa la técnica GIFAD dentro de todas las técnicas de difracción que se utilizan en ciencia de superficies. La banda sombreada muestra el rango para el cual la longitud de onda de la radiación incidente y el parámetro de red interatómico típico de un cristal coinciden. Esquema de la geometría de colisión típica en GIFAD para una superficie LiF(100). [1]

grandes sincrotrones, ya que son los únicos capaces de proporcionar las intensidades altas necesarias para realizar el análisis. GIFAD opera con una longitud de onda muy por debajo de las técnicas anteriormente mencionadas.

En incidencia rasante, típicamente entre  $1^\circ$  y  $2^\circ$  con respecto al plano de la superficie, las partículas incidentes del orden de los keV o más tienen una energía asociada al movimiento normal a la superficie que puede ser tan baja como 50 meV o menos. Esta energía de interacción es muy baja respecto a la energía del haz incidente y desempeña un papel muy importante en la observación de la difracción. El movimiento paralelo a la superficie de análisis en la dirección del haz incidente es por lo general tan rápido que el proyectil no *ve* la corrugación del potencial sino más bien un promedio de ésta. Es decir, los átomos se mueven tan rápido que sus trayectorias no son afectadas por la estructura de la superficie en esta dirección. La geometría del experimento se muestra en el panel derecho de la figura 2.17.

Como parte de la colaboración entre el laboratorio de Bariloche y uno de los laboratorios pioneros en esta técnica (el de Orsay) se comenzó con la construcción de un equipo para implementarla usando facilidades existentes en el laboratorio. Su funcionamiento se describe en el capítulo 6 a través de mediciones GIFAD sobre LiF. Aquí se proporcionan algunos detalles del sistema.

El equipo construido en el laboratorio hereda una parte de los componentes de la línea secundaria del acelerador kevatrito. Esta línea antiguamente se utilizaba en estudios de emisión de electrones inducida por bombardeo iónico. Gracias a que ahora



**Figura 2.18:** Esquema general del equipo construido para realizar GIFAD y TOF-DRS en Bariloche

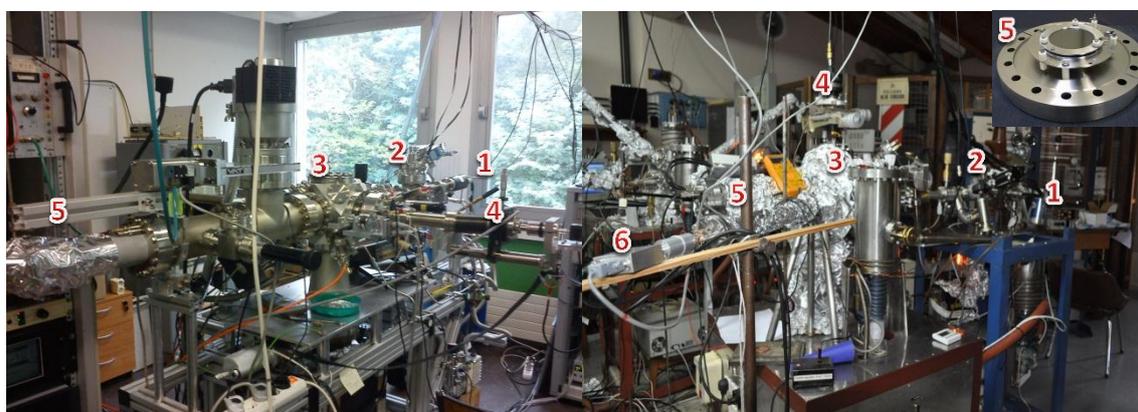
las mediciones con electrones se pueden realizar en la cámara principal ya descrita, ésta vieja línea había entrado en desuso. Cuando se planteó la posibilidad de implementar la técnica en Bariloche inicialmente se pensó para la cámara principal haciendo uso del kevatrilo como fuente de iones. En estas pruebas se determinó que era necesaria una fuente más colimada y con menor dispersión de energía. Por este motivo se utilizó esta línea secundaria para armar un equipo, destinado exclusivamente a difracción de átomos y que fuera independiente del resto del laboratorio. Se decidió también implementar la técnica TOF-DRS en el mismo equipo pues constituyen un buen complemento para el análisis de superficies. GIFAD da información estructural de largo alcance en todo tipo de superficies: aislantes, semiconductoras, o conductoras y TOF-DRS es sensible al tipo de elemento presente en la última capa de la superficie, es decir da información sobre la composición elemental no provista por las técnicas de difracción.

Para realizar mediciones GIFAD es necesaria una serie de componentes básicos, entre los más importantes, un cañón de iones de alto brillo que pueda ser finamente sintonizado y focalizado (en el orden de los 50 micrones), una cámara de neutralización de iones para obtener la fracción de átomos neutros con los que se bombardea la superficie, un sistema de colimación del haz neutro, y un detector sensible a la posición para ver el proceso de dispersión de las partículas (figura 2.18). Se requiere además un

sistema portamuestras de alta precisión, capaz de definir ángulos con una resolución mejor a  $0,1^\circ$ . A este sistema se le han agregado componentes que permiten combinar la técnica GIFAD con TOF-DRS: lentes de enfoque, una región dedicada al pulsado del haz, un tubo de tiempo de vuelo a  $42,3^\circ$  y un detector channeltron. Todo el sistema de generación de iones y de átomos neutros está montado en una plataforma que puede rotar varios grados. Esto es importante porque permite seleccionar iones para el experimento TOF-DRS y evitar el paso de los átomos neutros que arruinan el espectro TOF, mientras que permite optimizar el punto de incidencia de los proyectiles neutros cuando se usa para GIFAD.

Además de estos componentes críticos se necesita un ambiente de ultra alto vacío (UHV). Cabe recordar que la limpieza de la superficie es crítica pues la técnica es muy sensible a la última capa y cualquier contaminación hace que las partículas interactúen y se dispersen en direcciones aleatorias, contribuyendo con un fondo difuso en la medición.

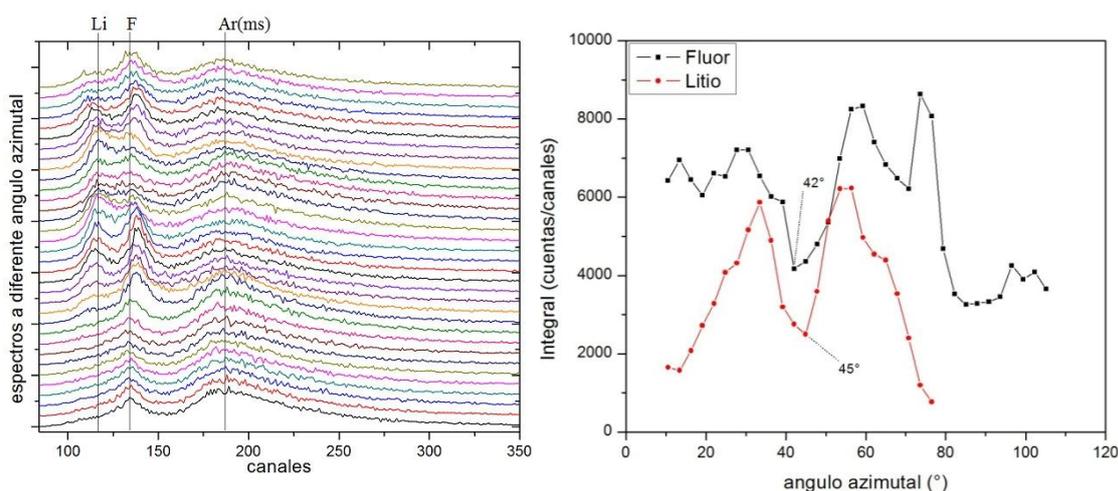
En la figura 2.19 se muestran fotografías de los dos equipos GIFAD utilizados para llevar a cabo las mediciones. El de la izquierda corresponde al equipo del grupo de Phillipe Roncin y colaboradores, de la universidad de París en Orsay, Francia. Parte de las mediciones mostradas en el capítulo 6 se realizaron durante una estadía en el laboratorio de Orsay. El equipo mostrado a la derecha es la implementación realizada en el laboratorio de superficies del centro atómico Bariloche con un detector sensible a la posición suministrado por el grupo de París. Como se mencionó arriba en este último también se pueden realizar mediciones TOF-DRS. Actualmente el equipo se encuentra en proceso de ensayo y puesta a punto para lograr implementar las técnicas en forma conjunta. Hacia el final de esta tesis obtuvimos resultados similares a los obtenidos en París que sustentan el buen funcionamiento del equipo.



**Figura 2.19:** Equipos utilizados para la realización de mediciones GIFAD. Se detallan los componentes principales para la técnica GIFAD 1. Cañón de iones, 2. Cámara de neutralización, 3. Cámara de interacción, 4. Manipulador de la muestra, 5. Sensor sensible a la posición (MCP) y 6. Tubo de tiempo de vuelo.

### 2.7.1. TOF en LiF

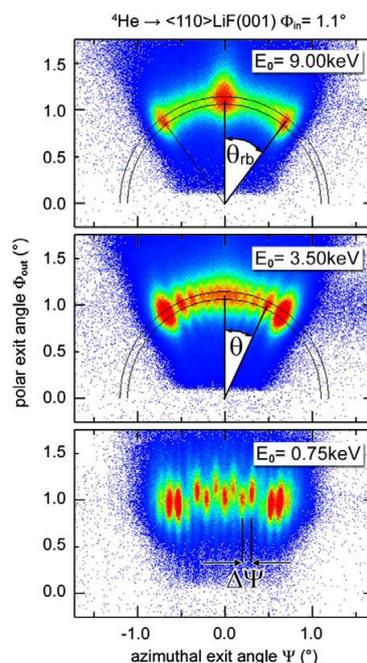
Los resultados mostrados a continuación ejemplifican el funcionamiento del sistema para TOF-DRS. Las mediciones fueron tomadas por H. R. Rodríguez que realizó un trabajo de laboratorio correspondiente a la licenciatura en Física en el período de implementación de este equipo. La figura 2.20 muestra espectros TOF-DRS obtenidos con Ar a 3 keV sobre una superficie LiF(100) en función del ángulo acimutal de la muestra. Los espectros fueron adquiridos a  $20^\circ$  de incidencia. La figura de la derecha muestra las integrales de los picos correspondientes a átomos F y Li emitidos a  $42, 3^\circ$ . Los espectros permiten determinar la limpieza de la muestra y determinar las direcciones principales. Las variaciones observadas en las integrales de los picos de átomos emitidos reflejan la cristalografía de la superficie. Debemos recordar que TOF-DRS es sensible al orden local y no brinda gran información sobre el orden de largo alcance, que se debe obtener por difracción.



**Figura 2.20:** Espectros TOF para Ar dispersado en LiF(100) a lo largo de diferentes direcciones acimutales. A la derecha se muestra la integral de los picos de átomos de F y Li emitidos. Las variaciones observadas permiten identificar las direcciones acimutales principales  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 100 \rangle$ .

### 2.7.2. El Patrón GIFAD

Para ejemplificar un experimento GIFAD, en la figura 2.21 se muestra la distribución angular para átomos de  $^4\text{He}$  dispersados en la superficie de LiF (100) a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$  (menos compacta). El experimento ha sido realizado por H. Winter en Berlín, donde se encuentra el otro grupo pionero de la técnica. Como se indica en la figura 2.17 el experimento se llevó a cabo a un ángulo de incidencia de  $1,1^\circ$ . La distribución angular se caracteriza por estructuras con picos alineados en una simetría circular (resultante del modelo clásico). Puede verse como al reducir la energía del proyectil el número de picos aumenta y la distribución angular cambia de forma. Esta



**Figura 2.21:** Cambio de la distribución medida en función de la energía del proyectil incidente, se aprecia cómo se pasa de un régimen de dispersión clásica a alta energía (9 keV) a uno de dispersión cuántica a baja energía (0.75 keV). [1]

serie de mediciones representa la transición de la dispersión clásica a la dispersión cuántica. A altas energías se observan efectos (clásicos) relacionados con el enfoque (o canalización) del proyectil dentro de un canal, dando lugar a un patrón de arco iris clásico. Los rasgos característicos de la difracción cuántica comienzan a observarse cuando la longitud de onda asociada al movimiento perpendicular del proyectil se vuelve comparable o mayor que la distancia entre los canales perpendiculares a la trayectoria. En esta condición los máximos correspondientes a la canalización clásica se desdoblan en otros máximos asociados al efecto de difracción.

En la visión clásica, los átomos son dispersados por el potencial corrugado de la superficie y forman una imagen bastante difusa con máximos y mínimos por superposición de trayectorias finales. En la visión cuántica la longitud de onda asociada con el átomo incidente y la diferencia de los posibles caminos que conducen al mismo ángulo de dispersión, forman la interferencia. La posición de los picos está dada por una fórmula similar a la que describe la relación de difracción de rayos X de Bragg.

## 2.8. Preparación de Superficies

Todas las técnicas experimentales descritas tienen un requisito en común muy importante: la limpieza y preparación de la superficie. Sin tener especial cuidado en este aspecto es imposible discriminar qué información proviene del experimento de interés y qué información proviene de la contaminación en dicho experimento. Para evitar la

contaminación se debe tener un muy buen vacío (del orden de  $10^{-10}$  Torr). Después depende del experimento particular. Por ejemplo, para las técnicas de difracción, es importante tener un orden cristalográfico de largo alcance en las superficies. Para técnicas como ISS basta con tener orden a corto alcance.

El proceso de limpieza se hace “*in situ*” usando ciclos de bombardeo iónico (“*sputtering*”) seguido de un calentamiento a temperaturas del orden del 50 % al 80 % de la de fusión. Con el bombardeo se eliminan los contaminantes pero se genera rugosidad, el recocido regenera la cristalografía de la superficie. La temperatura de recocido depende de cada muestra, y también de la historia previa de esa muestra en particular: tipo de contaminante, desorden, etc. Para el proceso de bombardeo se usa un cañón de iones de baja energía, típicamente entre 0,5 y 3 keV. A mayor energía de bombardeo aumenta la eficiencia de la limpieza pero se genera mayor daño. Esto no es crítico en metales, pero en semiconductores compuestos puede generar un desbalance de los componentes de la superficie que no siempre se recupera con el recocido. En estos casos se trata de usar energías de bombardeo lo más bajas posibles. En general, para minimizar el efecto de daño por bombardeo es conveniente que la muestra rote mientras se realiza el bombardeo. El ángulo de incidencia durante el bombardeo también es crítico, a ángulos grandes la superficie se limpia más rápidamente, pero el daño también aumenta. Una opción es trabajar a ángulos de incidencia rasantes ( $2^\circ$  a  $4^\circ$ ) y rotar el ángulo acimutal constantemente. Este proceso combinado con el recocido genera superficies muy planas pero para obtener una superficie plana y limpia se pueden requerir varios días y hasta semanas de preparación. Para hacer más fácil este proceso se implementó un sistema de control automático de la posición de la muestra que permite la rotación continua o a pasos. Esto se describe a continuación.

### 2.8.1. Motorización del movimiento del manipulador

Se puso en funcionamiento un sistema de control motorizado para los dos movimientos de rotación (polar y acimutal) de la muestra, de esta manera se puede controlar el movimiento de la muestra con la computadora y con alta resolución: en el ángulo polar el motor da 100 pasos por cada grado y en el acimutal da 1000 pasos por cada grado. La implementación de esta mejora se muestra en la foto de la figura 2.22, es de importancia tanto para el proceso de limpieza como en los experimentos en general, donde la geometría de colisión debe controlarse con alta precisión.

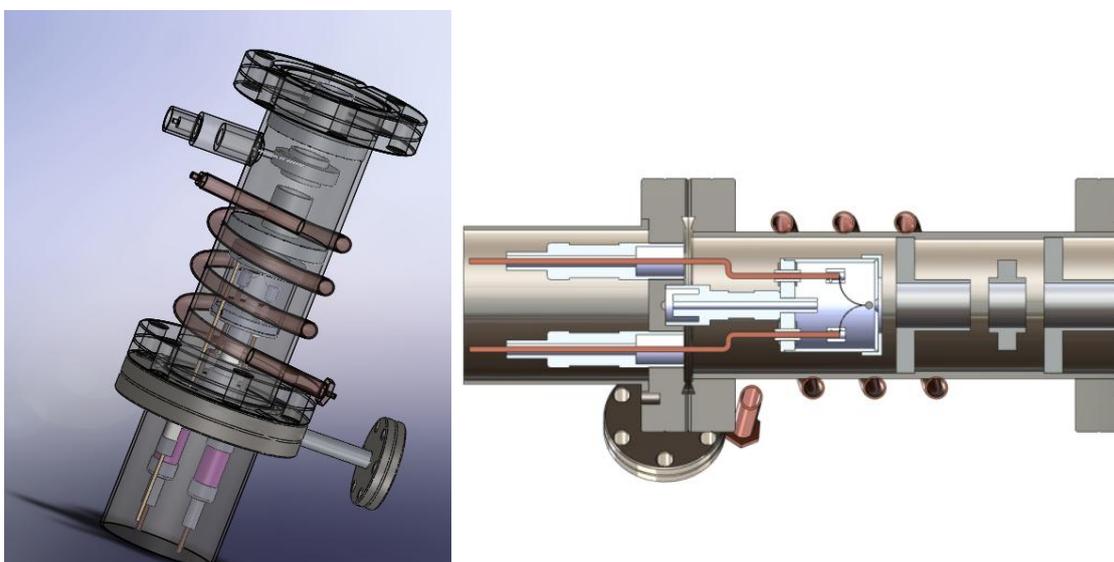
### 2.8.2. Cañón de iones para limpieza

Se rediseñó un cañón de limpieza para cubrir el rango de energía de 0,2 a 5 keV, según los requerimientos mencionados arriba. El diseño CAD del dispositivo se muestra en la figura 2.23. La geometría de extracción y de enfoque se estudiaron con el



**Figura 2.22:** Foto del manipulador donde se muestra la motorización implementada en los ángulos polares y acimutales.

programa *SIMION*<sup>®</sup>, que permite definir las condiciones electrostáticas de las piezas del cañón y realiza luego la simulación de trayectorias. Estas simulaciones permitieron hacer pequeños ajustes en la forma y dimensiones de los electrodos y en la elección de materiales. Finalmente el cañón fue fabricado por los técnicos de los talleres de la división de Colisiones Atómicas.



**Figura 2.23:** Esquema CAD del cañón de limpieza

El diseño realizado es compacto, fácil de ensamblar y de fácil mantenimiento. Consta de una cámara de ionización que se encuentra aislada eléctricamente de manera que se puede colocar una alta tensión (hasta 5 keV) para extraer los iones producidos en su interior. La ionización se produce por las colisiones de electrones emitidos por un filamento caliente (de tungsteno) al gas de trabajo, usualmente Argón. Después de ser extraídos los iones deben ser focalizados sobre la muestra, para esto se usa una lente de Einzel cercana a la cámara de ionización. La lente tiene una geometría optimizada

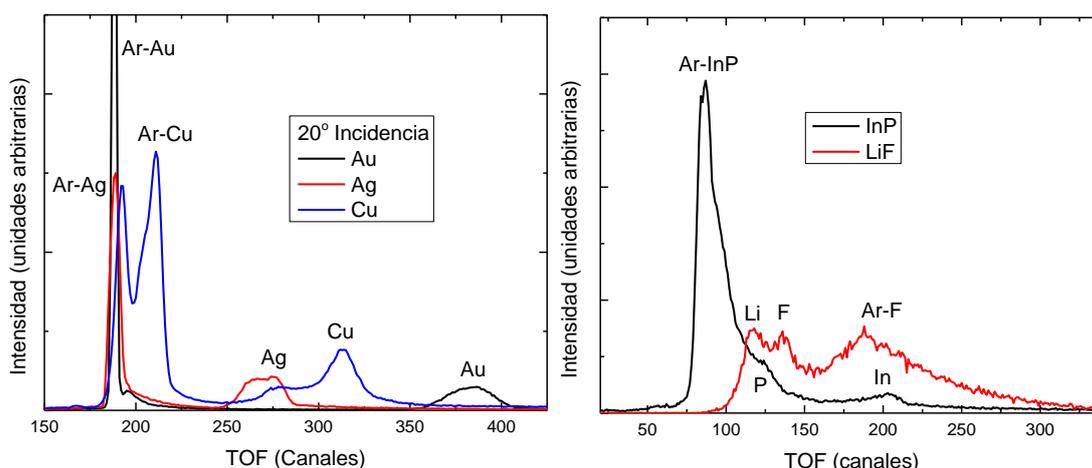
para enfocar el haz en la muestra cuando ésta está ubicada a una distancia típica de 20 a 40 cm dependiendo de la cámara de vacío. En la figura 2.24 se muestra una simulación de las trayectorias en la zona de la lente y la muestra con *SIMION*<sup>®</sup>. Con este tipo de geometría se espera que la zona de bombardeo en la muestra no sobrepase el área correspondiente a un círculo de 5 mm de diámetro. El cañón se puede acoplar y desacoplar fácilmente a las cámaras de vacío a través de una brida conflat de 2-3/4". Para su funcionamiento se requiere una tensión de extracción de los iones, una corriente para el filamento que produce los electrones, y la tensión de la lente. Para controlarlo eléctricamente se diseñó una fuente que cubre el rango de energías especificado. El equipo se completa con una línea de provisión de argón y otra de circulación de agua para la refrigeración. Las condiciones normales para un funcionamiento prolongado (duración del filamento por varios meses) son con corrientes de bombardeo de algunos microamperes a presiones de trabajo de argón de alrededor de  $5 \times 10^{-6}$  Torr. Se puede aumentar estas corrientes a expensas de reducir la vida útil del filamento. Dado que el cañón funcionó correctamente se procedió a construir dos más para otros laboratorios de la División.



**Figura 2.24:** Simulación Simion de la lente del cañón de limpieza.

### 2.8.3. Ejemplos de caracterización de superficies puras

Para finalizar esta sección presentamos ejemplos de muestras tratadas con repetidos ciclos de bombardeo iónico y recocido para alcanzar una limpieza y cristalografía adecuadas. La figura 2.25 muestra los espectros TOF-DRS obtenidos para las distintas superficies usadas en este trabajo.



**Figura 2.25:** Espectros TOF-DRS medidos a  $20^\circ$  de incidencia para las superficies puras usadas en la tesis.

Los espectros TOF-DRS muestran los picos correspondientes a los átomos del sustrato emitidos y el pico característico de Ar reflejado en cada sustrato. Debe notarse que no se observan los picos de átomos contaminantes emitidos tales como H y C que deberían aparecer como picos a la izquierda del pico de Ar. La ausencia de estos picos implica que la fracción de contaminantes está por debajo del 1% de monocapa, que es la sensibilidad típica de la técnica, y en algunos casos mejor que el 1%. Los espectros para LiF se obtuvieron con la muestra a una temperatura de 450 K puesto que a esta temperatura el LiF se convierte en un conductor iónico y no se genera carga macroscópica en la superficie.

Los espectros LEED mostrados en la sección de LEED también corresponden a muestras limpias. La reconstrucción herringbone del Au (111) es un indicio de la limpieza y preparación, puesto que de no ser así esta reconstrucción no se logra y en su lugar aparece un patrón tenue de una celda  $1 \times 1$ . Para Ag la superficie limpia exhibe un patrón intenso de celda  $1 \times 1$ .

## 2.9. Conclusión del capítulo

Para el estudio de superficies en general y para el caso particular de adsorción de moléculas orgánicas tales como tioles y ditiolos sobre diferentes tipos de sustratos es necesario una gran variedad de técnicas que permitan dilucidar como ocurren los fenómenos de adsorción, de desorción, el orden cristalográfico y los cambios en la estructura electrónica a causa de la interacción entre sustrato y adsorbato. El trabajar con moléculas orgánicas requiere de cuidados adicionales para evitar o disminuir lo máximo posible el daño por radiación. Este trabajo contiene una alta dedicación al desarrollo experimental con la finalidad de poner en funcionamiento un conjunto de técnicas que

permita una caracterización completa de estos fenómenos. En este capítulo se presentó una descripción de todas las técnicas utilizadas en esta tesis y se describieron los desarrollos realizados. En particular se presentó la caracterización del funcionamiento y la puesta en marcha de un analizador de electrones, el sistema de adquisición de datos, el monocromador de electrones, un cañón de “*sputtering*”, las mejoras en el manejo de muestras, y la implementación completa de un equipo para difracción de átomos rasantes. Todas las técnicas mencionadas se encuentran en buen estado de funcionamiento, y la prueba de ello es la presentación de espectros de iones reflejados, de electrones o de patrones de difracción, obtenidos para caracterizar las superficies puras que se usan como sustratos para crecer los diferentes autoensamblados discutidos en los capítulos siguientes.

Los sistemas de adquisición de datos del laboratorio fueron actualizados. El nuevo sistema de adquisición es versátil y fácil de operar. Las nuevas tarjetas de adquisición USB aportan portabilidad al sistema de adquisición y en caso de daños en las computadoras actuales, estas pueden ser remplazadas rápidamente por alguna mejor o similar sin perder operatividad en el equipo. El esfuerzo colocado en el sistema de preparación de las muestras acortó el tiempo de limpieza de las mismas. Además demostró ser robusto para uso continuo de acuerdo a las necesidades del laboratorio.

# Capítulo 3

## Adsorción y Autoensamblados de Alcanotioles en GaAs(110)

*“Un estómago vacío, es un mal consejero”*

— Albert Einstein

### 3.1. Resumen

La gran mayoría de los estudios de tioles sobre GaAs han sido realizados en la cara (100), debido a su importancia tecnológica. Sin embargo, esta cara presenta muchas reconstrucciones dependiendo del procedimiento de preparación. En este sentido, la cara GaAs(110) es más fácil de preparar en ultra-alto vacío y se puede utilizar como un sistema modelo de estudio de la adsorción de alcanotioles en superficies semiconductoras.

En este capítulo se lleva a cabo un estudio sobre las primeras etapas de adsorción de alcanotioles de diferente longitud sobre GaAs(110) desde fase vapor y se realiza un análisis de las SAMs obtenidas mediante TOF-DRS. En particular, se estudia la cinética de adsorción para las moléculas de alcanotioles con longitudes de cadena alifática de 2, 3 y 6 átomos de C (C2, C3 y C6, respectivamente) y para dipropil-disulfuro (DP3). También se estudia el efecto de la longitud de la cadena alifática en el proceso de desorción y al mismo tiempo el papel que desempeña la disociación de H del tiol (ruptura del enlace S-H) en el proceso de adsorción de las moléculas. Todos los tioles usados se purificaron con ciclos de congelación, bombeo y descongelación.

La caracterización de la cinética de adsorción se realiza tomando un espectro TOF-DRS *in situ*, inmediatamente después de cada exposición. De esta manera se puede cuantificar la cantidad de una determinada especie química presente en la superficie en función de la exposición de manera muy detallada. Luego, una vez crecidas las capas

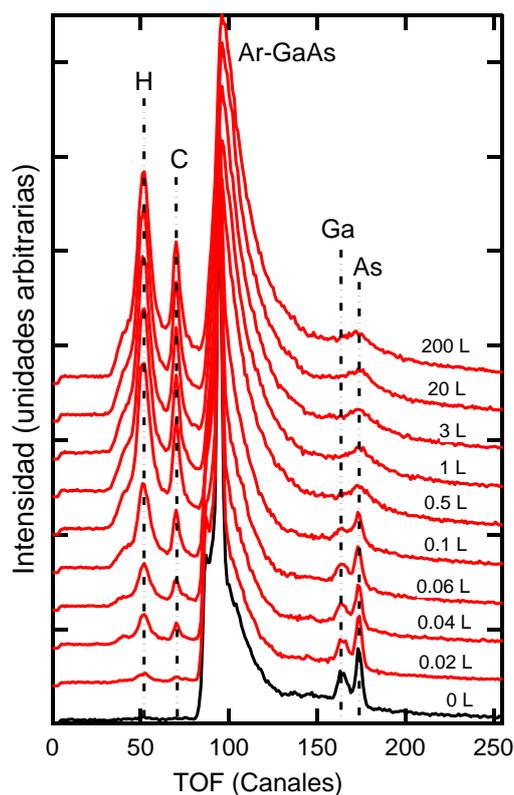
auto ensambladas, se calienta la superficie con el fin de estudiar la dependencia de la composición de las capas autoensambladas con respecto a la temperatura y así determinar la estabilidad térmica de las mismas y también los sub-productos que permanecen en la superficie después del calentamiento hasta temperaturas del orden de los 670 K. No se trabajó a temperaturas mayores para estar por debajo del rango de temperaturas en las que se desorbe As y se forman gotas microscópicas de Ga.

## 3.2. Adsorción

Un estudio de propanotiol sobre una superficie de GaAs (100) con una cantidad de Ga mayor respecto al As [67], mostró que a temperatura ambiente el propanotiol adsorbe disociativamente, para formar moléculas propanotiolato y especies de hidrógeno ( $CH_3CH_2CH_2SH(g) \rightarrow CH_3CH_2CH_2S$  (adsorbido) + H (adsorbido)). De esta manera existen dos mecanismos disponibles en el propanotiolato; puede recombinar con el hidrógeno para formar propanotiol molecular, que desorbe posteriormente, o puede descomponerse para formar especies propilo con azufre quimisorbido sobre la superficie. Estos estudios implican que la disociación del enlace S-H es más favorable en la molécula que el disociar el enlace C-S. Trabajos previos realizados desde la fase vapor mostraron que existen algunos aspectos comunes y otros diferentes cuando se compara la cinética de adsorción de C6 sobre GaAs y sobre Au(111). En particular, sobre GaAs se distinguen dos regiones de crecimiento: un régimen a bajas exposiciones en donde la molécula está de manera longitudinal al plano de la superficie (acostada) y otro a más altas exposiciones en donde la molécula se orienta más perpendicular al plano de la superficie. En solución predomina la primera fase y sólo con exposiciones y tiempos muy largos de inmersión se puede lograr la fase autoensamblada. Esto es debido a la presencia de óxidos en la superficie del sustrato. Así el método de deposición en UHV sobre superficies limpias demostró ser más efectivo en el proceso de autoensamblado.

Aquí comenzamos el análisis con la molécula más corta, C2. La figura 3.1 muestra un conjunto de espectros TOF-DRS adquiridos después de exponer la muestra de GaAs a diferentes dosis de C2. Los espectros fueron adquiridos a lo largo de la dirección  $\langle 001 \rangle$  a  $20^\circ$  de incidencia (ver figura 3.2 Panel de la izquierda). A esta dirección de incidencia ambos blancos primarios de Ga y As se pueden ver claramente. Esta condición se eligió debido a que As y Ga están igualmente expuestos al haz con distancias interatómicas grandes ( $4.3 \text{ \AA}$ ), por lo tanto no hay efectos de sombra o enfoque de los átomos de la capa superior y así las intensidades reflejan la composición superficial.

En el espectro correspondiente a la superficie GaAs (110) limpia (figura 3.1, espectro en negro) se observa un pico importante que corresponde a la dispersión de Ar en Ga y As, sin poderse separar estas contribuciones, y además los picos correspondientes a los átomos de Ga y As emitidos en colisiones directas. Cuando se expone la muestra

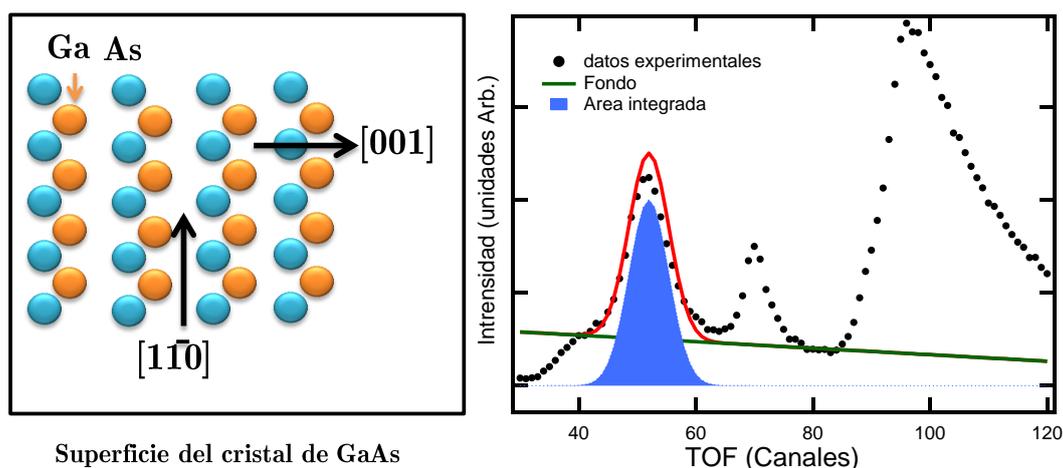


**Figura 3.1:** Evolución de espectro TOF-DRS con la exposición a los vapores de etanol sobre GaAs (110). El espectro de color negro corresponde a la superficie limpia.

limpia a los vapores de etanol, del lado izquierdo del pico de Ar (tiempos menores, mayores energías), aparecen dos nuevas estructuras debido a H y C. Del lado derecho podría aparecer un pico de Ar dispersado en S y el propio S emitido, el hecho que estas estructuras no se vean indica que el S de la molécula está ligado al sustrato y bajo el efecto de sombra de la cadena hidrocarbonada, ubicada arriba de la interface Sustrato-S. El pico de Ar se atenúa, se ensancha y se desplazada hacia TOF más bajos debido a la dispersión múltiple de Ar en los átomos de la molécula adsorbida y los átomos de sustrato. Las señales de H, C y las del sustrato se pueden medir simultáneamente, esto permite hacer un seguimiento del crecimiento de la película, en particular de las primeras etapas de adsorción, en función de la exposición del tiol, “*in situ*” y en tiempo real.

La integración de los picos de H y C, así como los correspondientes al sustrato, proporciona información sobre la cinética de adsorción. La integración de los picos se realiza según se muestra en el panel derecho de la figura 3.2. Se puede observar el fondo que se resta a la medición por proceder de procesos de colisiones múltiples.

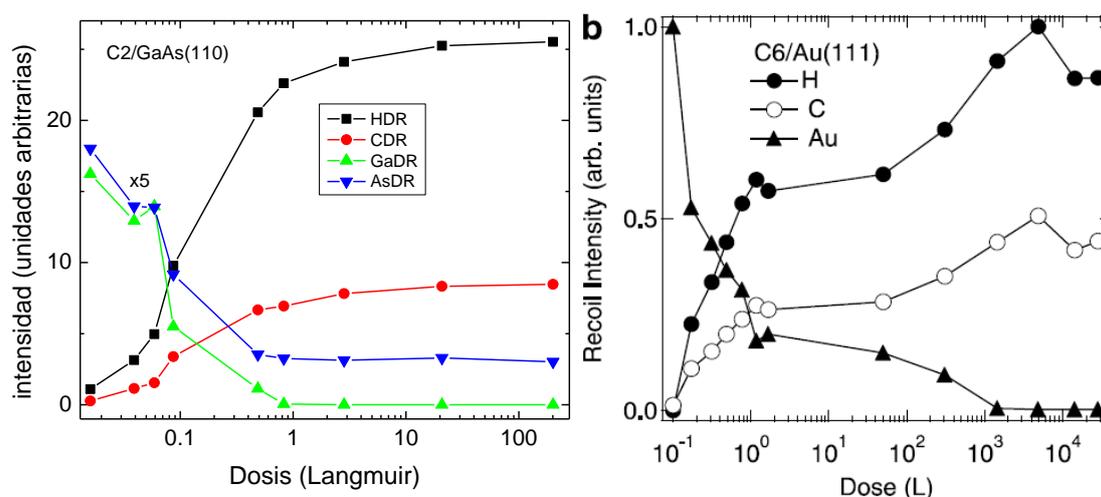
En la figura 3.3 se muestran las intensidades de H, C, Ga y As en función de la exposición a los vapores de C<sub>2</sub> puro adsorbido a 245 K. Debido al amplio rango de exposiciones se muestra el eje de la dosis en escala logarítmica. En primer lugar, se observa que la intensidad de H y C aumenta continuamente con la exposición hasta



**Figura 3.2:** Vista esquemática del cristal GaAs(110). Método de integración de los picos de H,C y sustrato.

la saturación, sin mostrar cambios o pasos intermedios claros como se informó para C6 / Au (111) [2]. En este último caso, la curva de adsorción presenta dos pasos. El primer paso corresponde a la terminación de una fase intermedia, menos densa, con las moléculas acostadas y más paralelas a la superficie, y el segundo proceso corresponde a la formación de la fase parada o fase SAM. A partir de la figura 3.3 se ve que en la superficie (110) de GaAs, la fase SAM se alcanza sin pasar por fases intermedias estables, es decir, sin pasar por una fase ordenada de molécula acostada como ocurre en Au. Con alrededor de 10 L de exposición se alcanza la saturación y más allá de este punto, al incrementar las exposiciones en órdenes de magnitud no se producen cambios ni en la forma ni en la intensidad de las señales de H y C. En esta condición de la película, podemos ver la caída en la intensidad de los picos de Ga y As, lo que significa que el sustrato está completamente cubierto. Esto sugiere la formación de una capa densa donde las moléculas están orientadas hacia el vacío, más perpendiculares al plano de la superficie, denominada fase parada. Debemos mencionar que el ángulo de orientación de la molécula no se puede obtener con esta técnica. La superficie GaAs (110) es más abierta y la presencia de enlaces expuestos al vacío (“*dangling bonds*”) pueden hacer la cinética de adsorción más rápida que en el sustrato de Au [2].

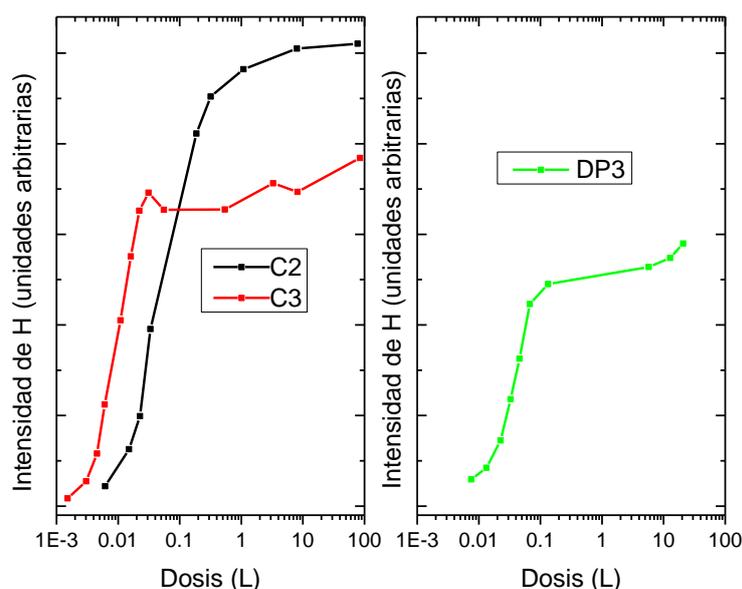
Otra característica interesante que se observa en los resultados de la figura 3.1 es el hecho de que a lo largo de la dirección acimutal  $\langle 001 \rangle$  las intensidades de Ga y As disminuyen a la misma velocidad con la exposición, lo que indica que las moléculas adsorbidas hacen sombra con similar probabilidad. Este comportamiento sugiere que las moléculas son adsorbidas a lo largo de las filas de Ga y As y descartan una geometría de adsorción donde las moléculas se adsorben en una sola fila (ya sea Ga o As). Estos resultados son consistentes con una fase incommensurable pseudohexagonal C18 reportada por McGuinness y colaboradores en octadecanotiol sobre GaAs (110)



**Figura 3.3:** Intensidad de picos de H, C y del sustrato en función de la exposición (dosis) para C2/GaAs (110). Comparación con la cinética de adsorción de C6/Au(111)[2].

preparado por inmersión en solución [68].

Los resultados obtenidos en este trabajo son consistentes con los reportados previamente para C6 en GaAs (110)[69]. La comparación de la forma de las curvas de adsorción para los tres alcanotioles estudiados con diferentes longitudes de cadena (etanotiol, propanotiol y DP3) en GaAs (110), figura 3.4 muestra la ausencia de una fase acostada clara, que sí existe para la superficie de oro, y que en esa superficie depende de la longitud de cadena [70],[71]. La rapidez con la que se autoensambla la molécula en GaAS(110) si depende del largo de la cadena como se puede ver cuando se comparan las curvas de adsorción para C2 y C3.



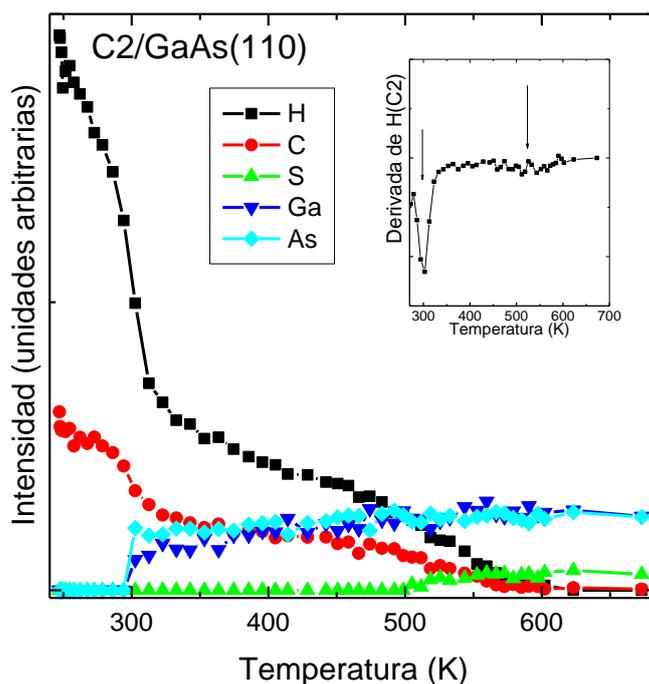
**Figura 3.4:** Intensidad de picos de H en función de la exposición para etanotiol, propanotiol y DP3 sobre GaAs(110)

### 3.3. Estabilidad térmica de las películas de tiol en GaAs (110)

En esta sección se presentan mediciones TOF-DRS en función de la temperatura, para diferentes alcanotioles adsorbidos sobre GaAs (110). Las mediciones se realizaron inmediatamente después de la adsorción. La intensidad de las diferentes señales de los átomos emitidos en función de la temperatura proporciona información sobre la estabilidad de las películas formadas, y los procesos de desorción de las moléculas.

#### 3.3.1. Desorción de C2 (etanotiol)

En la figura 3.5 se presentan las intensidades de H, C, Ga, As y S para GaAs (110) inicialmente saturado con C2 en función de la temperatura. La dosis inicial es 22 L y la temperatura de adsorción 248 K. La tasa de aumento de temperatura fue de 2 a 3 grados por minuto.



**Figura 3.5:** Dependencia de las áreas de los picos de H, C, S, Ga y As con la temperatura para C2 sobre GaAs (110). Derivada de la intensidad en función de la temperatura

En la región inicial de la curva de desorción, cerca de temperatura ambiente, se observó que las intensidades de H y C disminuyen rápido, lo que demuestra que la capa densa de C2 está cambiando rápidamente con la temperatura. Las intensidades de H y C siguen la misma dependencia con la temperatura de la muestra. Alrededor de 300 K, cuando las intensidades de H y C disminuyen significativamente, comienza a detectarse la contribución de los átomos de Ga y As. Por encima de 300 K, la desorción

es más lenta. Alrededor de 500 K, el S comienza a detectarse sobre la superficie (tanto el pico de S como el Ar dispersado en S), lo cual indica que se disocia el enlace S-C ( $CH_3CH_2S$  (adsorción)  $\rightarrow CH_3CH_2$  (gas) + S (adsorbido)) a partir de esta temperatura. Las cadenas alifáticas (monitoreadas a través de los picos de H y C) desorben completamente sin dejar subproductos a temperaturas de recocido por encima de 550 K, sin embargo, una cantidad considerable de S permanece en la superficie y sólo se puede eliminar mediante varios ciclos de bombardeo iónico y recocido. El S final sobre la superficie es proporcional al escalón de la curva de desorción a 500K, región donde se produce la ruptura del enlace S-C)

Analizando la desorción (inserto de la figura 3.5) se observa un primer pico de desorción a 300 K, y un segundo menos intenso a 520 K (figura 3.3). El valor más bajo está de acuerdo con la temperatura de desorción reportada por Camillone y colaboradores [72] también para alcanotioles de cadena corta preparados desde fase de vapor, donde se sugiere que la molécula se desorbe intacta, mientras que el segundo pico es consistente con el valor informado cuando la molécula está quimisorbida en la superficie como tiolato y a través de la disociación del enlace C-S la superficie queda con una capa de S [73].

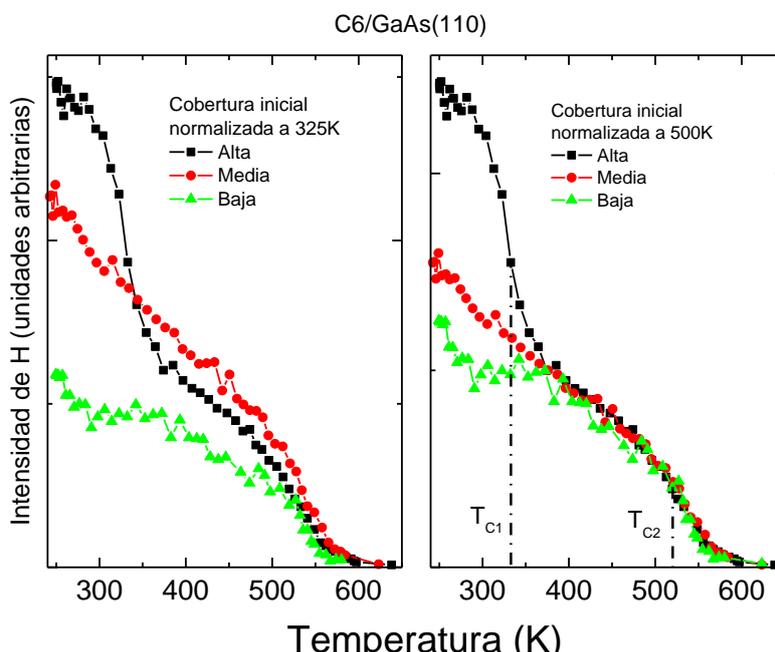
La forma de la curva de desorción sería compatible con la existencia de dos sitios de adsorción con diferentes energías de desorción, o simplemente con la existencia de más de una ruta para desorberse en función de la temperatura.

Este estudio de la adsorción y la desorción muestra que el alcanotiol se puede depositar sobre GaAs (110) desde fase vapor y posteriormente, que mediante un recocido a temperaturas suficientemente bajas como para no dañar la superficie del semiconductor se puede descomponer la molécula para dejar sólo azufre atómico en la superficie. La SAM de C2 solo es estable hasta cerca de temperatura ambiente en donde la desorción parcial de la molécula de etanotiol se lleva a cabo (a alrededor de 300 K), mientras que el corte del enlace S-C ocurre a temperaturas más altas, para las moléculas restantes.

### 3.3.2. Desorción de C6 (hexanotiol)

A fin de obtener más información sobre el proceso de adsorción y desorción se estudió la dependencia con la temperatura de los picos característicos de la molécula y del sustrato para diferentes recubrimientos y diferentes longitudes de cadena alifática. En la figura 3.6 se muestran las intensidades de H para tres recubrimientos iniciales de C6 diferentes sobre GaAs. En el panel (a) las curvas se normalizaron a las intensidades de Ga y As en la superficie inicial (limpia). En el panel (b) se normalizaron las intensidades en una región cercana a 375 K. Sólo se muestran la intensidades de H, ya que el C (no se muestra) tiene la misma dependencia, es decir, dejan la superficie a la misma tasa de desorción que el H; ambos elementos se desorben por completo alrededor de

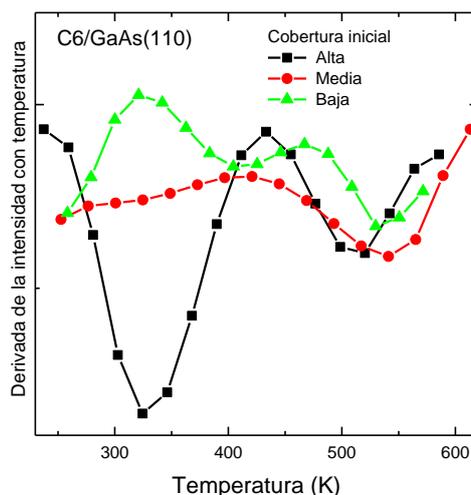
550 K.



**Figura 3.6:** Dependencia de la intensidad del pico de H con la temperatura del sustrato para diferentes recubrimientos iniciales de C6 sobre GaAs. (a) Las curvas se normalizaron a las intensidades de Ga y As de la superficie limpia. (b) Se normalizaron a 375 K.

Observando la forma de las curvas, es decir, las temperaturas de desorción y las pendientes iniciales, en función del recubrimiento inicial, vemos que para la cobertura inicial más alta, la caída de la intensidad de los átomos emitidos tiene un primer pico de desorción alrededor de 332 K (más alto que para C2), donde la desorción de la molécula intacta tiene lugar, y una segunda desorción a 520 K (que coincide con la observada para C2) como resultado del corte de la unión S-C (figura 3.7). Como consecuencia de esto queda S en la superficie, tal como se mostró anteriormente para C2. [69]

El hecho que el primer pico de desorción alrededor 332 K no se observe para recubrimientos bajos sugiere que inicialmente se puebla el sitio más estable o de mayor energía de adsorción que podría corresponder a la adsorción como tiolato. Esto generaría un enlace S-sustrato más fuerte y ante el aumento de temperatura se rompe preferentemente el enlace C-S, dejando el S en la superficie. Una vez cubiertos estos sitios de adsorción, tanto por el tiolato como por el H que podría permanecer en la superficie, el sistema admite más moléculas, pero en este caso con menor energía de ligadura, y probablemente adsorbidas sin disociar el enlace S-H (adsorbidas como tiol). Esta segunda fracción de moléculas es menos estable y es la que desorbe cerca de temperatura ambiente como molécula entera. Por otra parte, se observó que la cantidad de S remanente también depende de la cobertura inicial, siendo superior para la cobertura inicial más alta.



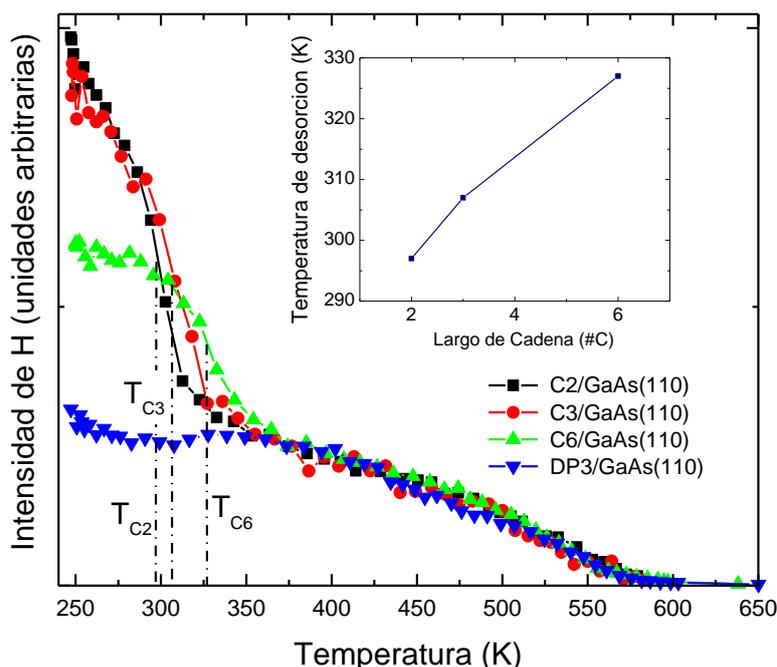
**Figura 3.7:** derivadas de las intensidades de H para C6 sobre GaAs para diferentes coberturas iniciales en función de la temperatura.

### 3.4. Efecto del largo de la cadena

En la figura 3.8 se observan las intensidades de H versus temperatura para tres alcanotiolos que poseen diferentes longitudes de cadena (etanotiol, propanotiol y hexanotiol). En estas mediciones se observa que el primer pico de desorción depende de la longitud de la cadena hidrocarbonada. Es decir, la temperatura de desorción de la molécula se incrementa con el aumento de la cadena de carbono (de  $C_2H_5SH$  a  $C_6H_{13}SH$ ). Obteniéndose valores de temperatura de desorción para etanotiol de 297 K, para propanotiol 310 K y para hexanotiol 330 K (inserto de la figura 3.8). Se puede decir que los alcanotiolos de cadena larga producen capas autoensambladas más estables sobre el GaAs que las capas de cadenas cortas. Las interacciones cadena a cadena son menores para cadenas más cortas y con una temperatura menor basta para desprender las moléculas del sustrato [74]. Por otra parte, el segundo pico de desorción, que es debido a la disociación del enlace S-C, es el mismo para los tres casos, es decir es independiente de la longitud de la cadena de alcanotiol, tal como sugieren Huang y colaboradores [73]. El tiolato sobre GaAs (100) presenta una mayor estabilidad térmica y experimenta principalmente la disociación del enlace C-S a 520 K, independientemente de la longitud de la cadena.

### 3.5. Propanotiol vs Dipropil disulfuro

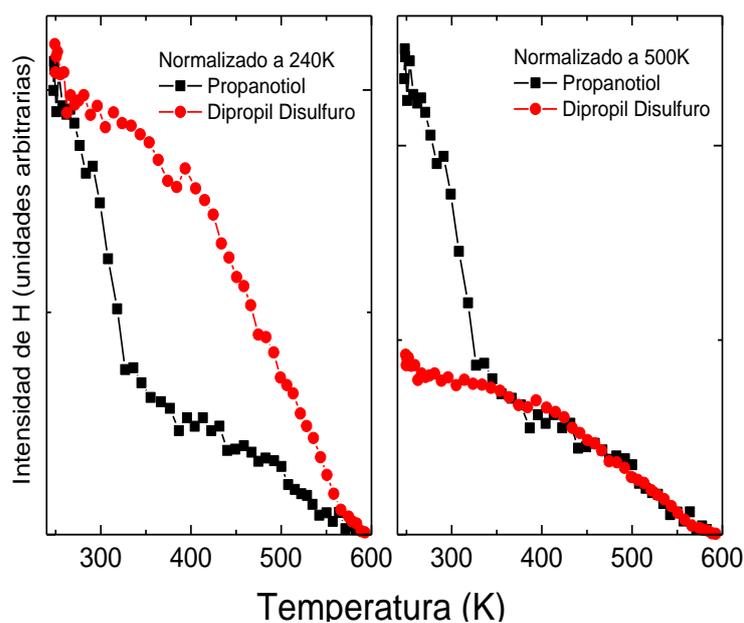
Con el fin de caracterizar mejor el primer pico de desorción se presenta un estudio comparativo de los resultados de desorción térmica para propanotiol y dipropil disulfuro sobre GaAs (110) (figuras 3.9). Esta última puede pensarse como dos propanotiolos



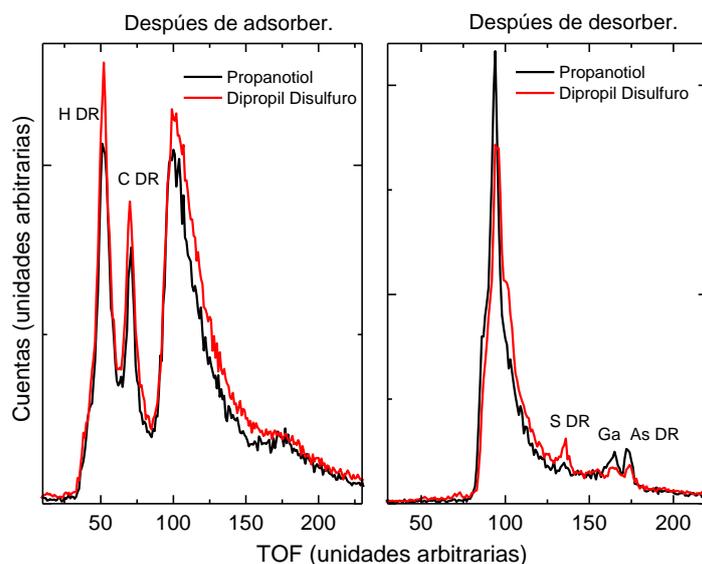
**Figura 3.8:** Dependencia de la intensidad de H, normalizado a 373 K, con la temperatura para diferentes tioles.

unidos por medio de dos átomos de S (sin H unido al S). Al adsorberse, se rompe el enlace S-S de esta molécula y quedan dos propano tioatos ligados independientemente a la superficie. Tal como se discutió arriba, la curva de desorción para propanotiol muestra un primer pico de desorción alrededor de 310 K, y uno segundo menos intenso a 550 K. Por el contrario, el comportamiento de disulfuro dipropil es marcadamente diferente; el primer pico de desorción está completamente ausente. Como fue reportado por Huang y colaboradores para dietil disulfuro, [73] el disulfuro puede adsorberse como  $C_3H_7S$  (propano tioato) desde las exposiciones iniciales a través de disociación del enlace S-S y desorbe predominantemente como  $C_3H_7S$  a alrededor de 550 K. Sin embargo, los resultados muestran que existen otros caminos de desorción que dejan una cantidad importante de azufre en la superficie. Este resultado es evidencia de que la adsorción de  $C_3H_7SH$  y  $C_6H_{14}S_2$  y la posterior desorción no son equivalentes y apoya la idea de que el átomo de hidrógeno del tiol juega un rol importante, permaneciendo en estrecha asociación con la molécula parental adsorbida, mientras que el disulfuro se adsorbe en forma disociativa y luego desorbe dejando preferencialmente el S sobre la superficie.

La cantidad de S que queda sobre la superficie para el caso de dipropil disulfuro ( $C_6H_{14}S_2$ ) adsorbido sobre GaAs (110) es mayor que para propanotiol ( $C_3H_7SH$ ), esto puede ser observado en los espectros adquiridos después de la desorción (figura 3.10(b)) Las estimaciones del recubrimiento final de S es el 7% de monocapa para propanotiol y alrededor del 30% para dipropil disulfuro.



**Figura 3.9:** (Dependencia de las intensidades de H con la temperatura para propanotiol y dipropil disulfuro sobre GaAs (110) normalizadas a la muestra limpia (a), normalizadas a 375 K (b))



**Figura 3.10:** Comparación de los espectros de dipropil disulfuro y propanotiol después de la adsorción (a) y después de la desorción (b).

El GaAs (110) tiene una superficie abierta y posee una alta reactividad. Los enlaces libres de Ga y As podrían permitir la unión de átomos de S e H del grupo tiol, por encima de la temperatura ambiente. El alcanotiol puede adsorberse en la superficie del GaAs (110) como molécula o como alcanotiolato por la disociación de enlace S-H. Esta especie adsorbida puede desorberse como molécula de alcanotiol cuando el tiolato toma el hidrógeno faltante de la superficie al aumentar la temperatura.

Es probable que el primer pico de desorción corresponda a las moléculas que desorben intactas desde 300 K (C2) sin romper los enlaces S-H y C-S, como ha sido reportado por Camillone para  $CH_3SH$  [72]. La disminución gradual de las intensidades de H y C a partir de 300 K puede deberse a que una pequeña fracción de las moléculas de tiol desorbe del GaAs. Al aumentar la temperatura ( $>370K$ ), la disociación de las uniones S-C de las moléculas que permanecían en la superficie tiene lugar, dejando al final sólo átomos de S en la superficie (por encima de 500K). Es decir, la descomposición completa de alcanotiol conduce a la formación de una superficie cubierta con S. [73]

### 3.6. Conclusión del capítulo

Se presentó un estudio comparativo del crecimiento de películas de alcanotioles de distinto largo de cadena sobre la superficie GaAs (110) mediante TOF-DRS. Esta técnica permite seguir la evolución de todos los átomos de interés (sustrato y molécula) incluyendo el H y con una gran sensibilidad a la última capa expuesta en la interface con el vacío. Se demuestra que el recubrimiento de GaAs (110) desde fase vapor con C2 y C6 tiene una dependencia similar, y que estas capas saturan en un paso, es decir, sin pasar por una fase acostada bien definida como la observada en Au. La forma de los picos de H y C emitidos y la desaparición de las señales de sustrato sugieren una configuración de molécula de fase parada. Incluso para la molécula más corta utilizada en este caso, C2, las intensidades de Ga y As disminuyen con la exposición de manera similar. Con tiempos cortos de exposición se llega a recubrimientos de saturación con dos especies adsorbidas (o dos sitios de adsorción), una de las cuales desorbe cerca de temperatura ambiente. Mediciones TOF-DRS hasta temperaturas de 600K muestran la presencia de S como único elemento remanente a temperaturas superiores a 450 K.

Se encontró que los procesos de desorción difieren dependiendo del recubrimiento inicial y de la longitud de la cadena hidrocarbonada. Para un recubrimiento inicial más alto se obtiene un primer pico de desorción alrededor de 300 K. Esta temperatura aumenta con el aumento de longitud de la cadena del hidrocarburo. El primer pico de desorción está ausente en el caso de disulfuro dipropil el cual se adsorbe exclusivamente como tiolato y su mecanismo de desorción libera parte de la molécula a una temperatura cercana a los 375 K, dejando el S en la superficie. En este caso la superficie cubierta con átomos de S no pueden ser eliminados a altas temperatura de recocido, sino que se requieren repetidos ciclos de bombardeo y recocido de la superficie.

# Capítulo 4

## Adsorción y estabilidad térmica de 1,4-benzenodimetanotiol sobre superficies de Au (111), Ag (111), Cu (111) e InP (110) desde fase vapor

*“Las ciencias aplicadas no existen, sólo las aplicaciones de la ciencia.”*

— Louis Pasteur

### 4.1. Resumen

En este Capítulo se presentan los resultados sobre la adsorción de la molécula 1,4-benzenodimetanotiol en las superficies de Au (111), Ag (111), Cu (111) e InP (110) por evaporación en vacío. Las mediciones se realizaron con TOF-DRS. Los experimentos se llevaron a cabo a dos temperaturas diferentes, a temperatura ambiente y alrededor de 250K. Las mediciones a temperatura ambiente indican la formación de una monocapa auto-ensamblada (SAM) con átomos de S expuestos en la interfaz SAM-vacío para todas las superficies a muy altas exposiciones (Mega Langmuir para Au y Ag). La investigación de la cinética de adsorción también sugiere la formación de fases acostadas para exposiciones bajas, que preceden a la fase SAM. La adsorción a temperaturas más bajas tiene dos efectos principales, aumenta el coeficiente de adherencia en las primeras etapas de adsorción y permite la formación de una multicapa a exposiciones más bajas. Una vez que se forman las multicapas, un aumento de la temperatura de la superficie a

270K es suficiente para obtener una monocapa con características espectrales, similares a las obtenidas a temperatura ambiente con exposiciones mucho más altas.

Posteriormente al estudio de adsorción se procedió a investigar la estabilidad de las SAM formadas con la temperatura de la superficie. Mediciones TOF-DRS en función de la temperatura muestran que la capa terminada en azufre (S) sobrevive hasta 370 K. Por encima de esta temperatura hay un reordenamiento de la capa en donde los átomos de S ya no están presentes en la interfaz con el vacío. La desorción de las capas moleculares se produce alrededor de los 450 K en los casos de Au, Ag y Cu y a 500K en InP. Los subproductos moleculares que quedan en la superficie después del recocido dependen del tipo de sustrato y en algunos casos (Ag y en menor medida en Au) de la fase desde la que se inicia el recocido: SAM o fase acostada.

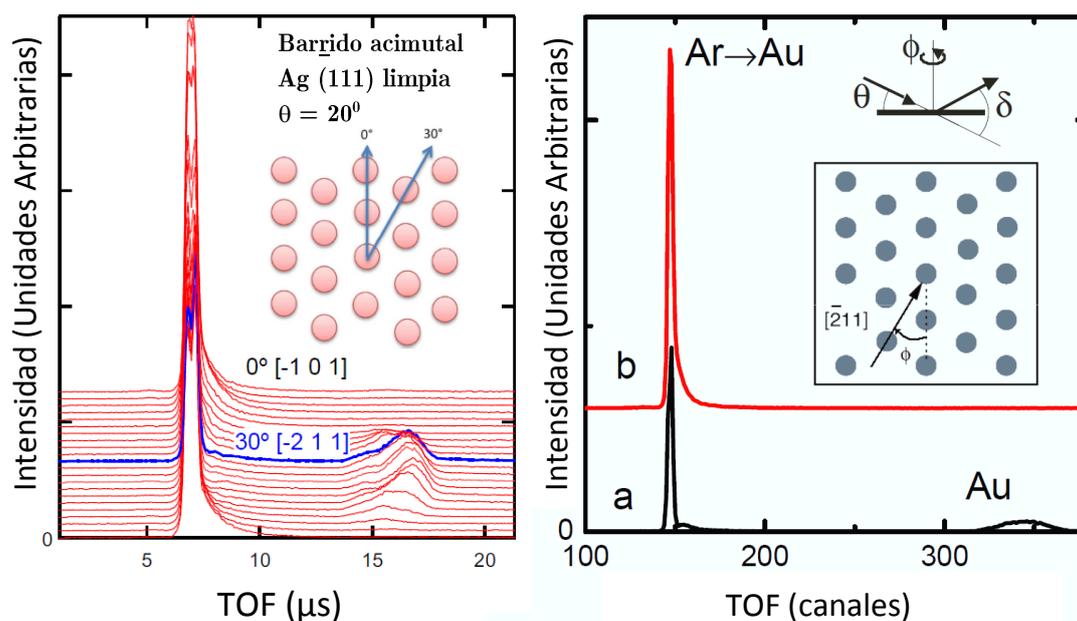
## 4.2. Experimento

Los detalles experimentales se presentaron previamente en el capítulo 2. Se prepararon los cristales de Au(111), Ag(111), Cu(111) e InP(110) individualmente por ciclos de sputtering de Ar y recocido (a 1 keV/720 K para los metales y 0.5 keV/650 K, para el semiconductor). Se caracterizó tanto la limpieza como el ordenamiento de la superficie mediante TOF-DRS. En esta técnica como se detalla en la sección 2.4, la muestra es bombardeada por un haz de iones pulsado de 4.2 keV de  $Ar^+$  o  $Kr^+$  a diferentes ángulos de incidencia (medidos con respecto al plano de la superficie).

El BDMT (de Sigma Aldrich Argentina) se colocó en un tubo de vidrio conectado a la cámara a través de una válvula de aguja. Se hizo vacío en el tubo con BDMT, se desgásó varias veces, y durante la adsorción se mantuvo a aproximadamente 85 °C para aumentar la presión de vapor. El flujo de vapor en la cámara se controló mediante la válvula de aguja, y se dirigió hacia la muestra mediante un tubo de inox que va desde la válvula hasta 3 cm de la muestra. Toda la línea molecular (tubo de vidrio, válvulas y tubos de acero inoxidable) se mantuvieron a la misma temperatura (85°C), esperándose que el vapor sature toda la línea antes de hacer las mediciones críticas.

### 4.2.1. Caracterización de las superficies iniciales

La figura 4.1 (panel izquierdo) muestra un conjunto de espectros TOF-DRS para Ag (111) limpia, tomados en un ángulo polar de  $\theta = 20^\circ$  y a lo largo de diferentes orientaciones acimutales. La figura 4.1 (panel derecho) muestra dos espectros de Au (111) limpio tomados a lo largo de dos orientaciones acimutales diferentes también a un ángulo incidente de  $\theta = 20^\circ$ , en el recuadro de la figura 1B se puede ver la definición de ángulo.

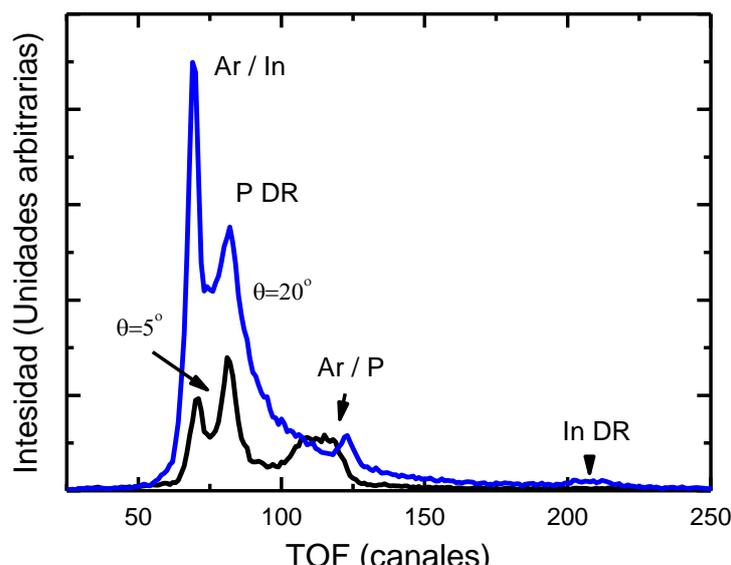


**Figura 4.1:** Conjunto de espectros TOF-DRS tomados en Ag lo largo de diferentes ángulos acimutales con iones de Argón de 4.2 keV. El ángulo de incidencia se mantiene a  $20^\circ$  respecto del plano de la superficie. Los átomos de Ag emitidos sólo son observados a ángulos acimutales donde la distancia inter-atómica es larga ( $\langle -2\ 1\ 1 \rangle$ ). La ausencia de otros picos a la izquierda del pico principal es característica de una superficie limpia. (B) Espectros característicos de TOF para iones de argón de 4.2 keV dispersados sobre Au (111) a lo largo de dos acimutales diferentes. Note la ausencia de la señal de Au en la dirección más compacta a causa de los efectos de sombra.

En los espectros TOF-DRS de Ag y Au aparecen principalmente dos picos correspondientes al Ar dispersado en Ag y Au respectivamente (pico principal) y a los átomos de Ag y Au emitidos por cada superficie. La asignación de los picos en estos espectros se basa en el simple cálculo de colisión cinemática mostrado en el capítulo 2 [64]. La ausencia de estructuras de C e H al lado izquierdo del pico de dispersión de Ar indica una superficie muy limpia (con una sensibilidad típica de 1% ML [64]). Para el rango de algunos keV la dispersión de iones en una superficie compacta, como en el caso de Au (111) y de Ag (111), presenta fuertes efectos de sombra tanto durante el trayecto de entrada como de salida del proyectil, por este motivo aparecen fuertes variaciones en la intensidad de los picos característicos de los espectros de tiempo de vuelo al variar los ángulos de incidencia polar o de rotación acimutal [64]. Por ejemplo, en el espectro del panel derecho de la figura 4.1, tomado a lo largo de la dirección más compacta, el pico de Au está ausente. De hecho, debido a los efectos de sombra, el pico de Au no se observa a lo largo de la mayoría de las direcciones e Incluso en el caso en donde esta distancia es más grande ( $\langle -2\ 1\ 1 \rangle$ ), el pico de Au se ve afectado por enfoques fuertes que ubican al pico en TOF menores al calculado, indicando que este resulta de colisiones múltiples y no de una colisión binaria pura. Analizando las variaciones angulares se puede obtener información de la estructura atómica de la superficie.

Para InP (110) se observa en la figura 4.2 que a incidencia rasante ( $\theta = 5^\circ$ ) la intensidad de P predomina sobre la de In de acuerdo con la geometría de relajación

donde los átomos de P están ligeramente más arriba. A ángulos más penetrantes ( $\theta = 20^\circ$ ), el In se vuelve más prominente debido a enfoques y una mayor sección eficaz de dispersión respecto del P. Para otros ángulos acimutales (manteniendo el mismo ángulo polar de incidencia), la intensidad relativa de las estructuras puede cambiar dramáticamente. La superficie de InP es más abierta que la superficie de Au y Ag, y por lo tanto, es posible encontrar direcciones acimutales donde los átomos emitidos (blancos primarios) pueden ser medidos sin efectos de enfoque o efectos de sombra.

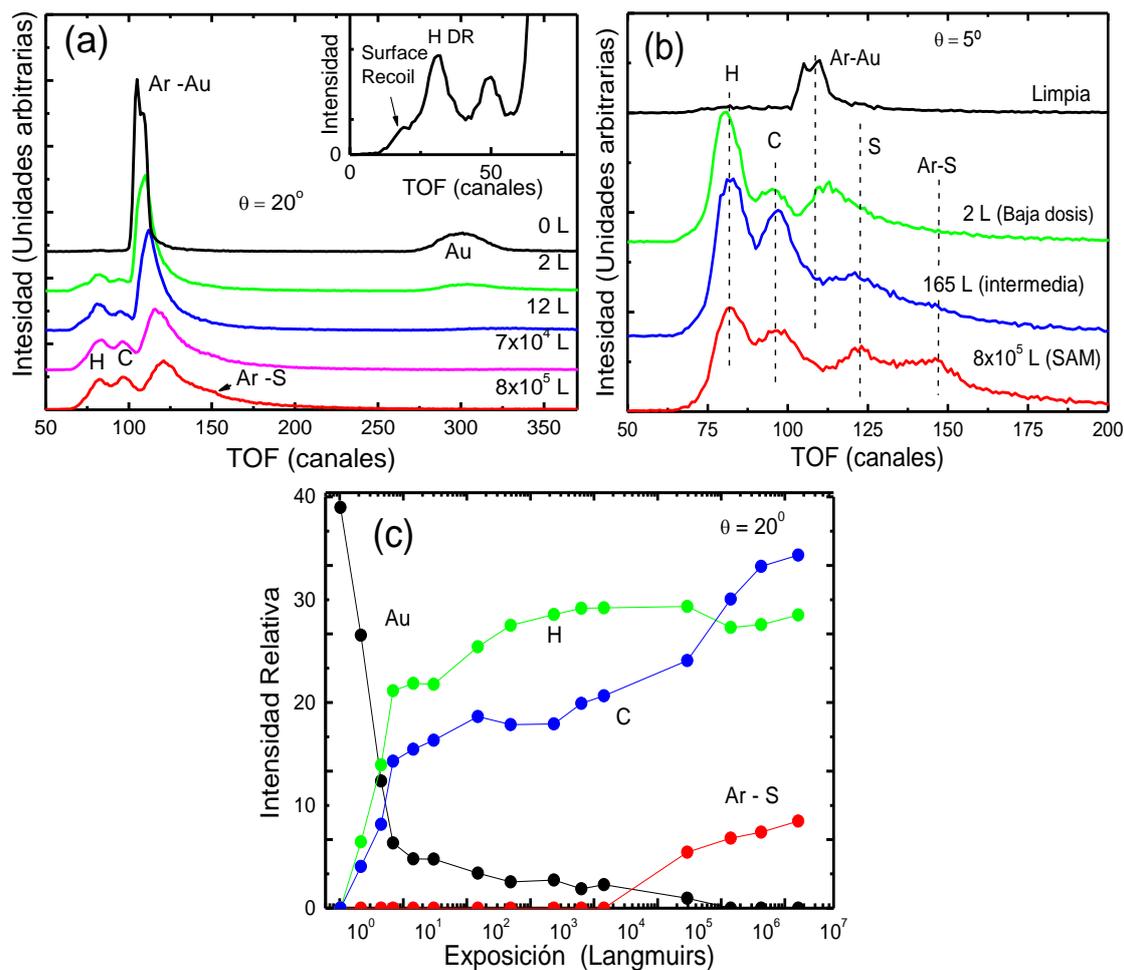


**Figura 4.2:** Espectro TOF-DRS para InP(110) tomado a  $\theta = 5^\circ$  y  $\theta = 20^\circ$  de incidencia.

### 4.3. Adsorción de BDMT en Au

En la figura 4.3 se muestran espectros característicos de TOF-DRS tomados para varias exposiciones de BDMT en Au (111), para dos ángulos de incidencia típicos,  $\theta = 20^\circ$  y  $\theta = 5^\circ$ . Con ángulos rasantes (4.3b), la técnica es más sensible a átomos de la superficie, mientras que a  $\theta = 20^\circ$  (4.3a), los iones pueden penetrar la capa y proporcionar información sobre los átomos que se encuentran por debajo [55, 62, 75]. Estos ángulos no son críticos, es decir, mediciones en el rango de  $\theta = 3^\circ$  a  $\theta = 6^\circ$  dan resultados similares. La penetración mayor de la capa se obtiene a ángulos mayores de incidencia, sin embargo, dado que el ángulo de dispersión es  $\theta = 45^\circ$ , si aumentamos el ángulo de incidencia más allá de  $\theta = 20^\circ$  o  $\theta = 25^\circ$ , la trayectoria de salida empieza a ser más rasante y los efectos de bloqueo a la salida previenen la emisión de los átomos subyacentes. Cuando se introduce BDMT, desde las etapas iniciales de absorción, los espectros presentan picos bien definidos correspondientes a blancos primarios de H, C y Au además de Ar dispersado en Au (4.3a).

En general la evolución de los espectros TOF-DRS es similar al caso de alcanotioles



**Figura 4.3:** Espectro característico para iones de  $Ar^+$  de 4.2 keV dispersados sobre Au (111) expuesto a diferentes dosis de BDMT. (a) Para  $\theta = 20^\circ$  de incidencia, (b) para  $\theta = 5^\circ$  de incidencia. (c) Intensidad de blancos primarios de H, C y Au vs exposición, junto con la intensidad de Ar dispersado en S.

sobre Ag y Au [76]. La observación de procesos de dispersión múltiple en los átomos de la molécula (átomos que se dirigen primero a la superficie y luego al detector) también está de acuerdo con este crecimiento. Estos tipos de procesos se observan mejor para átomos livianos adsorbidos en substratos pesados [62]. En este caso, la forma de los picos de H como la que se muestra en la figura 4.3a es característica de moléculas que se extienden paralelas al plano de la superficie [76]. La evolución de las intensidades de estos picos (obtenida como el área del pico después de sustraer el fondo) muestra una rápida caída de la señal de Au y un incremento asociado en los picos de H y C (figura 4.3b)). Esta serie de eventos es muy rápida hasta alrededor de los 5 L, indicando un alto coeficiente de adherencia inicial, luego las intensidades cambian más lentamente hasta unos pocos miles de L donde aparecen cambios adicionales tanto en las intensidades relativas como en la forma de los espectros.

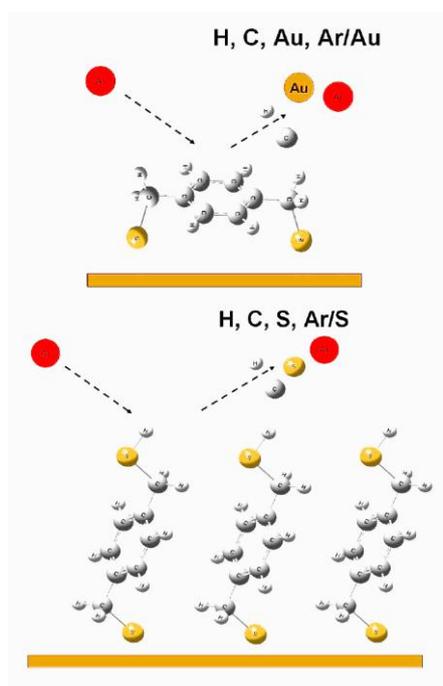
En una investigación previa [37] de la absorción de BDMT desde la fase de vapor en Au se concluyó que la etapa inicial de adsorción corresponde a moléculas situadas

sobre la superficie con ambos extremos de S unidos a Au. Esta afirmación se basa en mediciones NEXAFS y XPS, mediciones que mostraron sólo la existencia de un pico correspondiente a un tiolato. En ese mismo trabajo también se informó que a más altas coberturas existe una fase mixta. En nuestro caso los espectros TOF para bajas exposiciones (hasta aproximadamente 100 L) están de acuerdo con el crecimiento de una fase inicial acostada, donde los átomos de S yacen más cerca de la superficie que los átomos de C. Para esta orientación de la molécula, la alta sensibilidad superficial de la técnica permite la observación clara de H y C, pero la observación de los átomos de S unidos a Au no es apreciable debido a los efectos de sombra de los átomos de C que se encuentran cerca, pero ligeramente más arriba que los S. Esta delgada capa no impide sin embargo que una fracción de Iones de Ar incidente alcancen el sustrato, y por lo tanto se observan en los espectros una contribución de los Ar dispersados y de los Au emitidos.

Por encima de 10 kL los espectros muestran de nuevo un cambio rápido, con una mayor atenuación de los átomos de Au y la dispersión de Ar en Au, así como la aparición de dos nuevas estructuras en el espectro rasante debido a átomos de S emitidos desde la superficie y la dispersión de Ar en S. La observación de estas dos estructuras puede ocurrir sólo si el S se expone en la interfaz película-vacío. La observación de las dos estructuras relacionadas con el S están de acuerdo con los resultados de Pasquali y colaboradores [63] y puede, por lo tanto, ser considerado como la huella digital del inicio de la fase parada, con átomos de S en la interfaz entre la SAM y el vacío.

La formación de una capa parada de alrededor de un nanómetro de espesor de BDMT [12] protege eficientemente la superficie de Au y por lo tanto, en incidencia rasante, la dispersión y emisión de átomos neutros se llevan a cabo en la parte exterior de la SAM. La geometría de dispersión en cada uno de los casos se ilustra esquemáticamente en la figura 4.4, donde consideramos una orientación molecular como se propone en la referencia ([63]). Estos esquemas se consideran cualitativamente para ejemplificar la ausencia y presencia de S en los espectros de TOF a exposiciones bajas y altas, respectivamente, pero no como un modelo detallado de adsorción, que todavía sigue siendo desconocido.

A exposiciones intermedias, la capa debe estar mezclada y por este motivo se observa algo de dispersión de Ar a través de las regiones donde la capa acostada es más delgada en los dominios mixtos. Cerca de 100 kL el pico de S ya es intenso y agudo, pero el pico correspondiente a la dispersión de Ar en S continúa aumentando su intensidad. A exposiciones muy altas, del orden de un Mega Langmuir, la intensidad de los dos picos correspondientes al S es grande y su crecimiento satura. Los picos de átomos de H y C cambian su intensidad relativa máxima y ambos se vuelven más anchos (Debido a átomos provenientes de diferentes alturas). Al mismo tiempo el pico de Au disminuye fuertemente en intensidad y a exposiciones más altas ya no se observa (figura 4.3c).

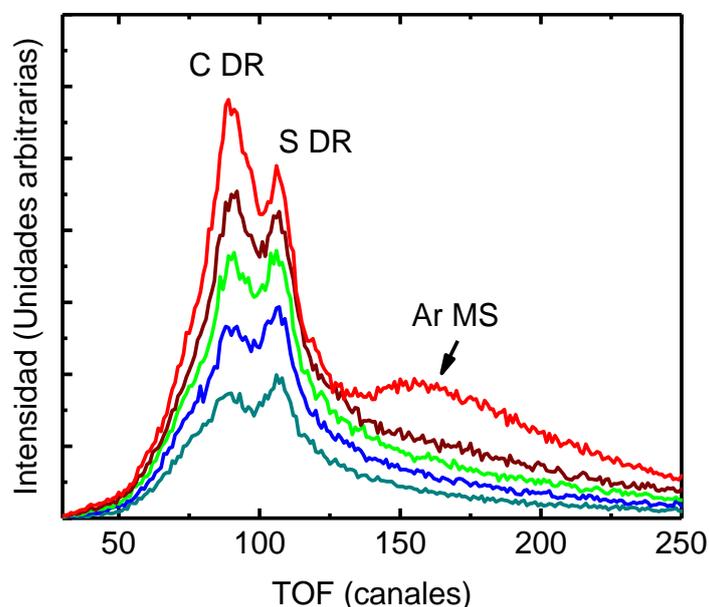


**Figura 4.4:** Diagrama esquemático de la geometría de dispersión para configuraciones moleculares paralelas a la superficie (figura de arriba) y fase parada con S expuesto a la interface con el vacío (figura de abajo).

Estas observaciones sugieren la desaparición de los grandes dominios de la fase acostada y la formación de fase parada de BDMT. La curva de adsorción de BDMT se vuelve cualitativamente similar a la descrita anteriormente para hexanotiol [76] excepto que la dosis requerida para saturar la fase de SAM es casi un orden de magnitud mayor.

Otra prueba del S expuesto al vacío en la interfaz, que es la característica más importante de la SAM, se puede ver a partir de un estudio de la superficie saturada con BDMT mediante proyectiles a diferentes ángulos de incidencia. Esto se muestra en la figura 4.5 para iones de Kr a 3,1 keV que colisionan con la superficie a diferentes ángulos incidentes. Los Iones de Kr, siendo más pesados que los iones de Ar, tienen mayores conos de sombra y requieren ángulos de incidencia ligeramente superiores para enfocarse en una capa específica. En este caso, el S aparece en el lado izquierdo del pico de dispersión y por lo tanto se identifica mejor, es decir, no está superpuesto con la cola del pico de dispersión como es el caso de los proyectiles Ar a ángulos de incidencia elevados. Por otro lado, los átomos de H se retrodispersan con energías muy bajas y son detectados por el detector con una sensibilidad mucho menor (son difícilmente observados). Las secciones eficaces de C y S difieren en un 25% y la eficiencia de detectarlos es muy similar. A pesar de que son más átomos de C que átomos de S en la molécula (un factor 4) se puede observar que el pico de S domina en ángulos inferiores (espectro a  $\theta = 8^\circ$ ), mientras que el pico de C se vuelve más intenso en ángulos más altos, cuando los iones de Kr penetran en la capa de BDMT y permiten

medir más capas de C de la misma molécula. Esta es una clara indicación que en la superficie saturada de BDMT los átomos de S están situados más alto que los átomos de C. La ausencia de Au emitido o de Kr dispersado en Au también señala que la mayor parte de la superficie debe estar cubierta con una fase parada. El conjunto de espectros que se muestra en la figura 4.5 se tomaron un día después de la adsorción, con la muestra mantenida a temperatura ambiente y en vacío. Los espectros tomados inmediatamente después de la exposición presentan las mismas características, esto muestra la alta estabilidad de la capa de BDMT cuando se mantiene en vacío. A continuación se discute más detalladamente la contribución de Ar dispersado con Au a través de colisiones múltiples porque ésta proporciona información sobre el espesor de la capa orgánica.



**Figura 4.5:** Espectros TOF-DRS característicos obtenidos con Kr a 3.1kV sobre BDMT/Au(111) a diferentes ángulos de incidencia (de abajo hacia arriba 8°, 10°, 12°, 14° y 20°).

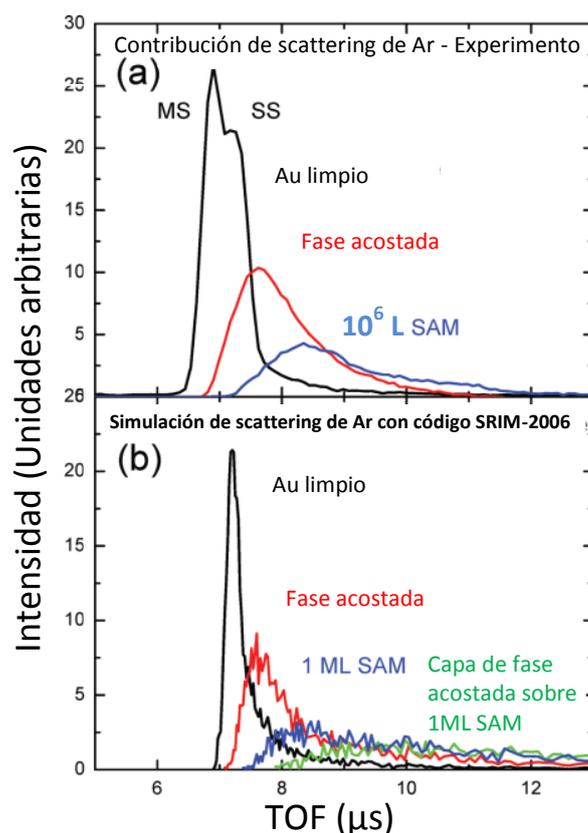
Otro aspecto que se aborda en este trabajo es si la capa orgánica formada corresponde a una monocapa o una multicapa. Normalmente, se puede obtener alguna información sobre el espesor de la capa a través de elipsometría o mediante la calibración de las señales de sustrato por medio de XPS. Aquí se utiliza el hecho de que los iones de Ar pueden penetrar una capa delgada y ser dispersados por la superficie de Au a través de colisiones múltiples. Estos tipos de eventos aparecen en los espectros de TOF-DRS como picos ensanchados y desplazados hacia energías más bajas (TOF más altos), disminuyendo aún más cuando el espesor de la capa aumenta. Para estimar estos efectos se simuló estos múltiples eventos de dispersión con el código SRIM 2006 [3], que es conocido por reproducir la penetración de iones en sólidos amorfos. Este código no puede reproducir eventos individuales afectados por enfoques o el apantallamiento

en monocristales, ni el doble enfoque que se ve en superficies limpias en algunas direcciones acimutales. Sin embargo se puede usar para obtener algunas ideas sobre la formación de capas únicas o múltiples puesto que el evento de dispersión de Ar sobre BDMT/Au es en un proceso de dispersión múltiple, involucrando a varios átomos. Se simularon diferentes tipos de capas en la parte superior de un sustrato amorfo de Au. En primer lugar se consideró una capa amorfa de 5 Å con la densidad atómica de la fase acostada. Esta capa se divide en dos subcapas, la primera está formada con átomos de S en la parte superior de la superficie de Au y la segunda, con átomos de H y C expuestos a la interfaz con vacío como se muestra en el panel superior de la figura 4.4. Luego, para 10 Å, la capa se divide en tres subcapas correspondientes a: una subcapa de metanotiol encima del sustrato de Au, seguido de la subcapa de benceno y otra subcapa de metanotiol en la parte superior (se asemeja a la fase de SAM que se muestra en el panel inferior de la figura 4.4, es decir, con la misma densidad atómica que ésta en cada subcapa), una tercera capa compuesta por una fase acostada más una fase parada (15 Å), y finalmente dos capas SAM (20 Å). La geometría de dispersión utilizada en la simulación es la misma que en el experimento, es decir, el mismo ángulo incidente y el mismo ángulo de observación. El pico de dispersión de Ar simulado para los tres primeros casos se muestra en la figura 4.6 junto con la contribución de la dispersión de Ar correspondiente al experimento (obtenido después de la sustracción de un fondo continuo y los picos de los blancos primarios). El ensanchamiento debido la resolución experimental no fue incluido en la simulación.

Se observa en la figura 4.6, que lo que se considera como el espectro de la fase acostada está de acuerdo (en intensidad relativa y distribución de tiempo de vuelo) con la dispersión simulada de Ar con una capa de 5 Å (acostada). El espectro experimental en saturación también está de acuerdo con la simulación para una capa de 10 Å. Una doble capa (suponiendo una molécula acostada y otra parada, es decir 15 Å) ofrece una contribución de Ar que es demasiado pequeña y desplazada hacia una mayor TOF, en desacuerdo con la observación experimental. Una capa de 20 Å (no mostrada) da una contribución en mayor desacuerdo, pues esencialmente, no produce contribución de dispersión de Ar en Au. Estos resultados sugieren que durante la SAM corresponde efectivamente a una monocapa y no a capas dobles o múltiples.

### 4.3.1. Adsorción de BDMT en Ag

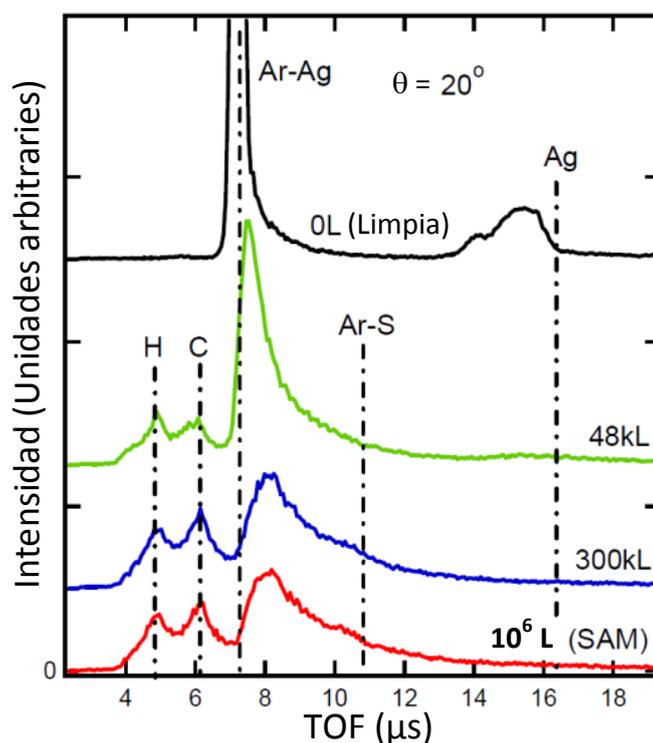
Para el caso de la adsorción de BDMT en Ag se muestra un conjunto de espectros TOF-DRS a 20° (figura 4.7) y 5° (figura 4.9) de incidencia, que sugieren que el BDMT en Ag (111) presenta un comportamiento de adsorción similar al de Au(111). Para ver esto se comienza analizando los espectros tomados con iones de  $Ar^+$  a 20° de incidencia (figura 4.7).



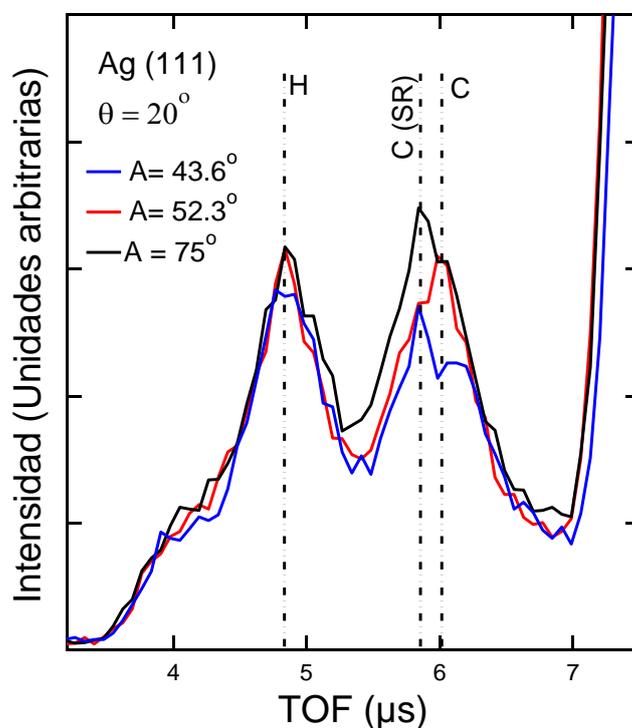
**Figura 4.6:** (A) la contribución de dispersión de Ar a 4,2 keV sobre una superficie limpia de Au, para las exposiciones de 165 L (fase acostada) y para 800 kL (fase parada). La contribución de los blancos primarios se restó de los espectros. (B) Las simulaciones de los espectros de dispersión de Ar con SRIM 2006 [3] para Au amorfo y Au cubierto de Capas BDMT a 5 Å (fase acostada), 10 Å (fase parada) y 15 Å (fase acostada más fase parada). La simulación fue normalizada a la contribución de Ar de la superficie limpia.

A este ángulo de incidencia, para las exposiciones bajas e intermedias (<50kL) observamos que aparecen los picos de H y C característicos de la molécula, se aprecia una atenuación y desplazamiento en el pico de dispersión de Ar debido a dispersión múltiple en la que participan los átomos de las moléculas y del sustrato. Se observa una fuerte atenuación en el pico de Ag (pero no su desaparición completa). Estas características son similares a las reportadas para BDMT/Au [9] y consistentes con una geometría de dispersión donde los átomos de S no son accesibles al haz debido al resto de átomos de la molécula, que se encuentran mas externos e impiden la salida del átomo de S. No se observan picos atribuidos al S en esta etapa. Al variar el ángulo acimutal se observan cambios en la forma del pico de C (figura 4.8) que pueden atribuirse a procesos de dispersión de superficie (átomos de carbono que van primero a la superficie y luego al detector) y efectos de sombra C-C. Esta dependencia acimutal, posee la simetría característica del sustrato a 60°. Estas variaciones son más intensas en Ag que en Au y sugieren que hay grandes regiones ordenadas en esta etapa de adsorción. Este punto será discutido nuevamente en el capítulo siguiente.

A exposiciones más altas, la forma de los picos de H y C cambia, perdiendo la



**Figura 4.7:** Espectros TOF-DRS de Ag(111) para diferentes exposiciones de BDMT. Muestra a temperatura ambiente.

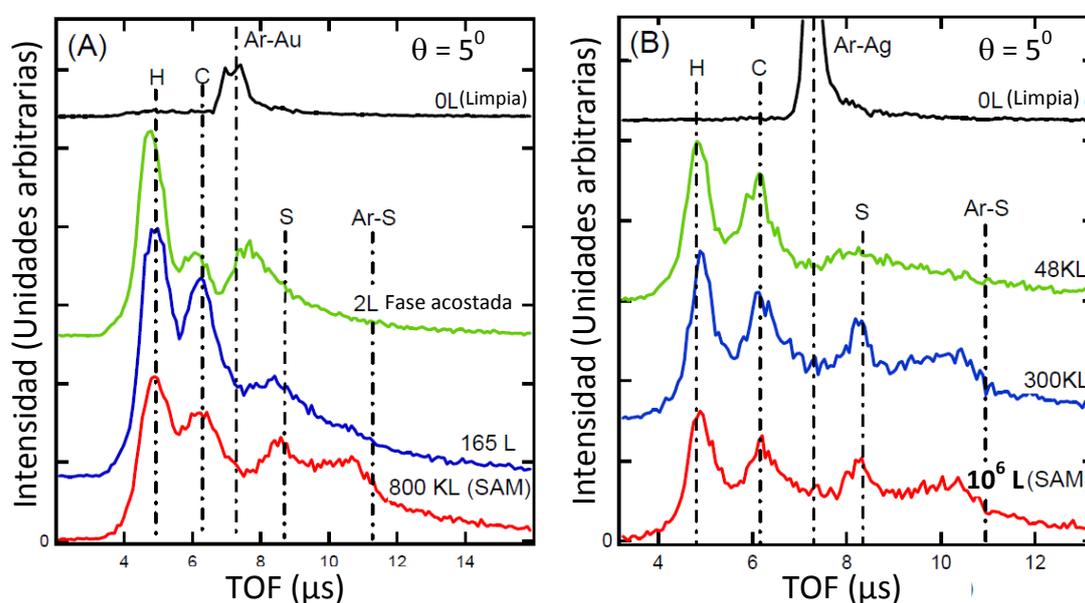


**Figura 4.8:** (A) espectros TOF-DRS medidos a 20 grados de incidencia y a lo largo de diferentes acimutales de Ag (111) cubierta con moléculas BDMT en la fase acostada (ambos átomos de S unidos a la superficie).

dependencia acimutal mencionada anteriormente; el pico de Ar se desplaza hacia TOF más altos (energías más bajas), debido a una reducción de la interacción con el sustrato

## Adsorción y estabilidad térmica de 1.4 bencenodimetanotiol sobre superficies de Au (111), Ag (111), Cu (111) e InP (110) desde fase vapor

y el pico de Ag desaparece completamente. Estos cambios indican la evolución hacia la configuración de fase parada como se ha discutido antes para la adsorción de BDMT sobre Au y tioles sobre Ag[76]. La configuración de fase parada se caracteriza por una clara contribución a las características de dispersión procedentes de átomos de S ubicados en la interfaz de película con el vacío. A  $20^\circ$  de incidencia esta contribución aparece como un hombro al lado derecho del pico de dispersión múltiple debido a la dispersión de átomos de Ar en S. El pico de S está debajo del pico de dispersión de Ar y por lo tanto no se puede discriminar. Para aumentar la sensibilidad de la técnica a la capa superior se muestran espectros tomados en ángulos más rasantes ( $5^\circ$ ), donde se reduce fuertemente la penetración de los iones en la capa. En esta condición se observan claramente tanto el pico de S como la dispersión de Ar en S (figura 4.9).

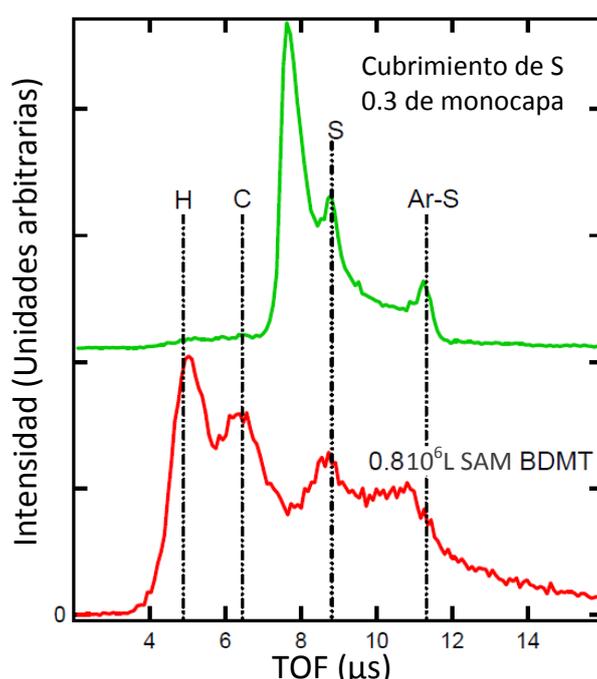


**Figura 4.9:** Espectros TOF-DRS para Au (111) (a) y para Ag (111) (b) adquiridos a  $5^\circ$  de incidencia y con diferentes exposiciones de BDMT. Nótese la ausencia de la contribución debida al S a exposiciones bajas y su presencia a exposiciones altas.

La figura 4.9 también muestra los espectros correspondientes a Au(111) para realizar una comparación. Estos corresponden a los espectros TOF-DRS de la figura 4.3B. La forma completa de los espectros, es decir, la intensidad relativa, el ancho, y la contribución del fondo, están determinadas por la suma de muchas trayectorias complejas en la capa molecular. La fuerte similitud de los dos espectros sugiere que la disposición de la molécula debe ser similar en ambos sustratos. Esto no es así para el caso de alcanotioles que se comportan de manera diferente en estas superficies, teniendo espectros TOF-DRS que son específicos para cada sustrato. En el caso de BDMT la interacción molécula-molécula (fuerzas de Van der Waal) es más fuerte y puede tener un efecto dominante en el ordenamiento [53].

Una pregunta que queda abierta para películas BDMT crecidas en metales nobles

desde la fase de vapor es sobre la cantidad de S (o tiol) que está presente en la interfaz molécula-vacío, o dicho de otra manera, cual es la fracción de la superficie cubierta con la fase SAM. Por lo que sabemos no hay imágenes publicadas de STM para el crecimiento en vacío. Para la deposición en solución sobre Au, con STM se observaron mezclas de capas individuales y dobles [62] para condición ambiente, aunque los datos más recientes muestran la producción de una fase parada más ordenada utilizando procedimientos de preparación en solución específicos y otros tipos de mediciones [38, 40]. En este trabajo obtenemos información sobre este punto mediante la comparación de los espectros TOF-DRS para S puro y para BDMT depositados sobre Au (111) (figura 4.10).



**Figura 4.10:** Espectros TOF-DRS para BDMT/Au (111) (condición de saturación, espectro inferior) y de  $\approx 0.3$  monocapa de S depositado sobre Au (111) para formar la super-estructura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  vista por LEED (parte superior de la figura).

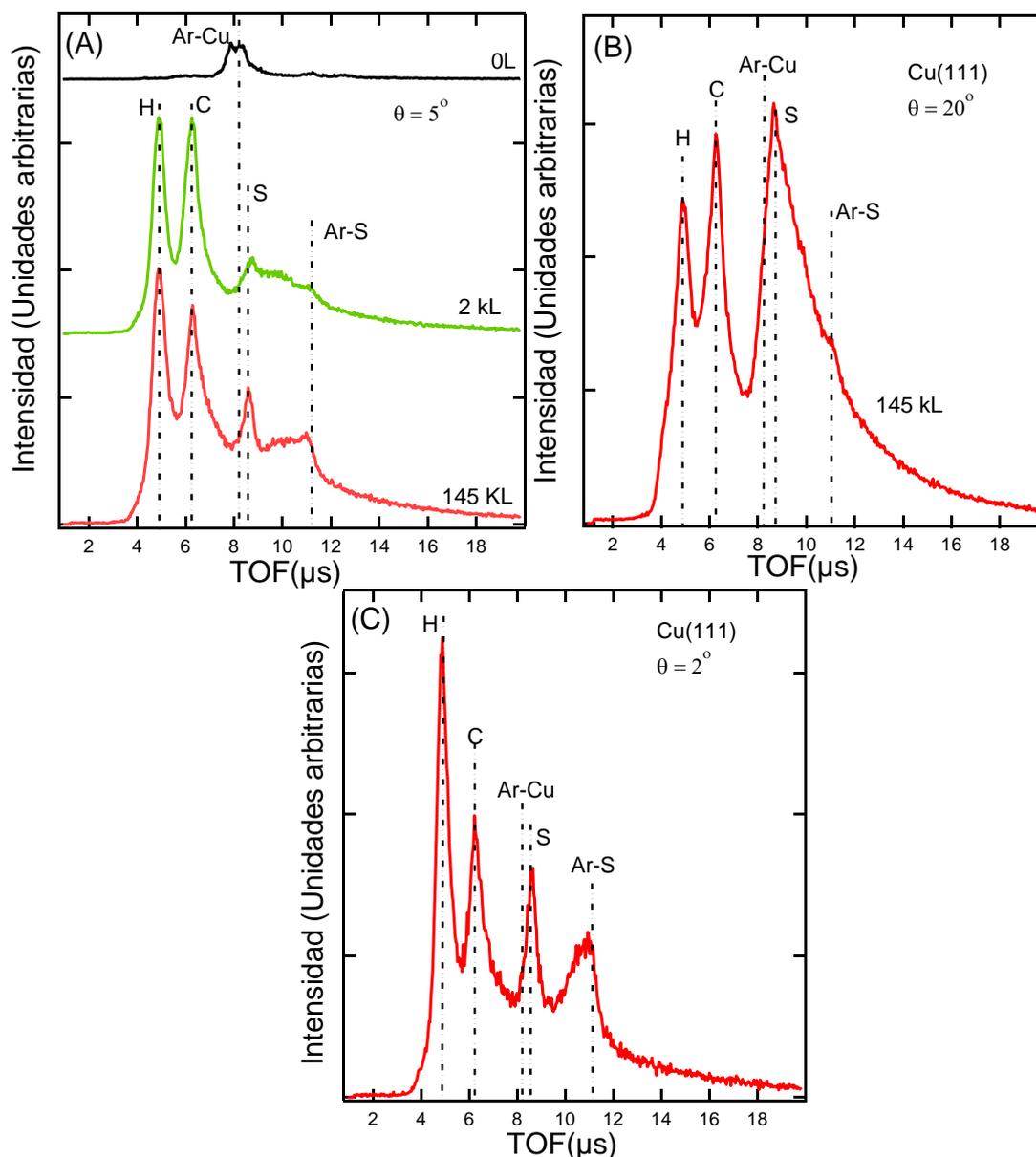
Los espectros son comparables entre ellos en el sentido de que han sido tomados con la misma geometría y se normalizaron con el espectro de superficie limpia tomado antes de cada deposición. El espectro inferior es para la SAM de BDMT (saturación) discutida anteriormente. El otro espectro fue tomado después de la deposición de  $S_2$  a partir de una celda electro-química sólida en UHV como se describe en las referencias [51] y [60]. El espectro corresponde a una cobertura de S de 0,3 monocapa, donde se comienza a observar la reconstrucción LEED  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  [77]. En esta fase el S aún se encuentra por encima del sustrato de Au y la interacción Ar-S da por resultado picos angostos. Este es el mejor sistema para comparar la dispersión en S puro debido a que a exposiciones más altas algunos átomos de Au se mueven hacia la capa adsorbida, se forma una fase más compleja, y los picos asociados al S se definen menos, son menos intensos y más anchos

[60]. Para S/Ag; se forma una aleación casi desde el comienzo de la adsorción de S y los picos característicos asociados al S son menos intensos que en el caso de Au discutido anteriormente. Vemos en la figura que el espectro de BDMT tiene picos de C e H y que las estructuras de S asociadas son al menos tan intensas como la correspondiente al caso S/Au. Estas estructuras son más anchas, probablemente debido a un desorden mayor en comparación con la adsorción de S puro, o por alguna contribución de colisiones múltiples en la capa molecular. Otra contribución al ensanchamiento proviene del hecho que los átomos de la molécula toman diferentes posiciones instantáneas debido a las vibraciones térmicas. Se espera que este efecto sea mucho mayor en la capa orgánica que en la capa de S puro adsorbida sobre el metal. Un espectro como el que se muestra en la parte inferior de la figura 4.10 sólo puede obtenerse si la mayor parte de la superficie está cubierta por la fase de SAM (la mayoría de las moléculas en la orientación hacia el vacío), lo que indica también que el contenido de S en la interfaz de vacío es de alrededor de 0,3 mono capa. Esta cobertura es similar a la obtenida para las películas bencenotiol crecidas en Au (111) desde solución [78].

#### 4.4. Adsorción de BDMT en superficies de Cu a temperatura ambiente

Los estudios de adsorción de BDMT en Cu se realizaron en dos cristales con diferentes orientaciones (111) y (100). A continuación, se presentan los resultados de la orientación (111). Los espectros correspondientes de TOF-DRS medido a 5° y 20° de incidencia se muestran en las figuras 4.11 A y B, respectivamente. Los espectros tienen las mismas componentes que para el Au, sin embargo, la forma detallada del espectro y la evolución con la exposición presenta algunas diferencias. A exposiciones similares las intensidades relativas de los picos son diferentes y los picos se hacen más agudos y más intensos a ángulos más rasantes (figura 4.11 C), lo que sugiere que el empaquetamiento de la SAM en Cu debe ser diferente al de Au. La falta de una clara dependencia acimutal para la fase SAM impide la obtención de información sobre este ordenamiento. Los picos de S y la dispersión de Ar en S, característicos de tener S expuesto al haz de iones, se vuelven observables con unos pocos KL de exposición, esto es más de un orden de magnitud por debajo que en el caso de Au. El comportamiento de la adsorción de BDMT en Cu (100) fue similar al caso de Cu (111), en ambas superficies se detectaron indicios de S expuesto al vacío antes que en Au. Una posible explicación de la presencia anticipada de S está relacionada con la segregación de S desde el sustrato. Se verificó la ausencia de S en la superficie de Cu en el comienzo de la adsorción de BDMT, es decir, después de los ciclos de “*sputtering*” y recocido utilizados para la limpieza, sin embargo se sabe que algunas trazas de S pueden estar presentes en el interior del sustrato de Cu.

Este S puede migrar a la superficie durante las primeras etapas de adsorción de BDMT generando un enriquecimiento de S en la superficie, que será detectable por TOF-DRS. Este S extra en la superficie puede modificar la cinética de adsorción, ayudando a la transición hacia la SAM.



**Figura 4.11:** Espectros TOF-DRS para BDMT en Cu (111). (A): espectros tomados a  $5^\circ$  en la superficie limpia (arriba), para una exposición intermedia (centro) y en saturación (abajo). (B) y (C): espectro correspondiente a la condición de saturación tomada en  $20^\circ$  (B) y en  $2^\circ$  (C) de incidencia.

## 4.5. Adsorción de BDMT en InP (110).

La adsorción desde la fase vapor podría ser particularmente útil en superficies más reactivas donde la preparación en vacío sería de ayuda para impedir la contaminación

del sustrato. Sin embargo, no es evidente que la capa de BDMT forme una configuración de auto ensamblado vertical en estos casos.

A continuación vamos a demostrar que para la superficie de un semiconductor compuesto (InP (110)) el BDMT comienza a adsorberse en la superficie en una configuración inicialmente acostada (como en Au) y que para dosis suficientemente altas también ocurre una transición en la que átomos de S están expuestos a la interfaz de vacío. En relación con este trabajo los tioles en GaAs [17, 18, 20, 47, 56, 57], han sido investigados con más frecuencia que en InP [52, 79] como se vio en el capítulo 3. Las investigaciones de ditioles auto ensamblados en esta clase de sustratos son bastante escasas y han sido estudiadas principalmente desde solución [20, 48, 74].

La figura 4.12 muestra espectros TOF para diferentes exposiciones de BDMT a 5° y 20° de incidencia (paneles A y B, respectivamente) junto con la intensidad de los picos principales obtenida de una serie de espectros medidos a 20° (panel c). El espectro inicial del sustrato de InP limpio se compone de picos correspondientes a los iones de Ar dispersados en In y P y a átomos de In y P emitidos. Al igual que en el caso de GaAs (110) [49, 80] el átomo de In sólo puede ser observado a ángulos de incidencia altos o en orientaciones acimutales específicas. Los resultados de la dosificación con BDMT muestra en los espectros de tiempo de vuelo una rápida aparición de los picos de H y C, además de una atenuación de las estructuras relacionadas con el sustrato.

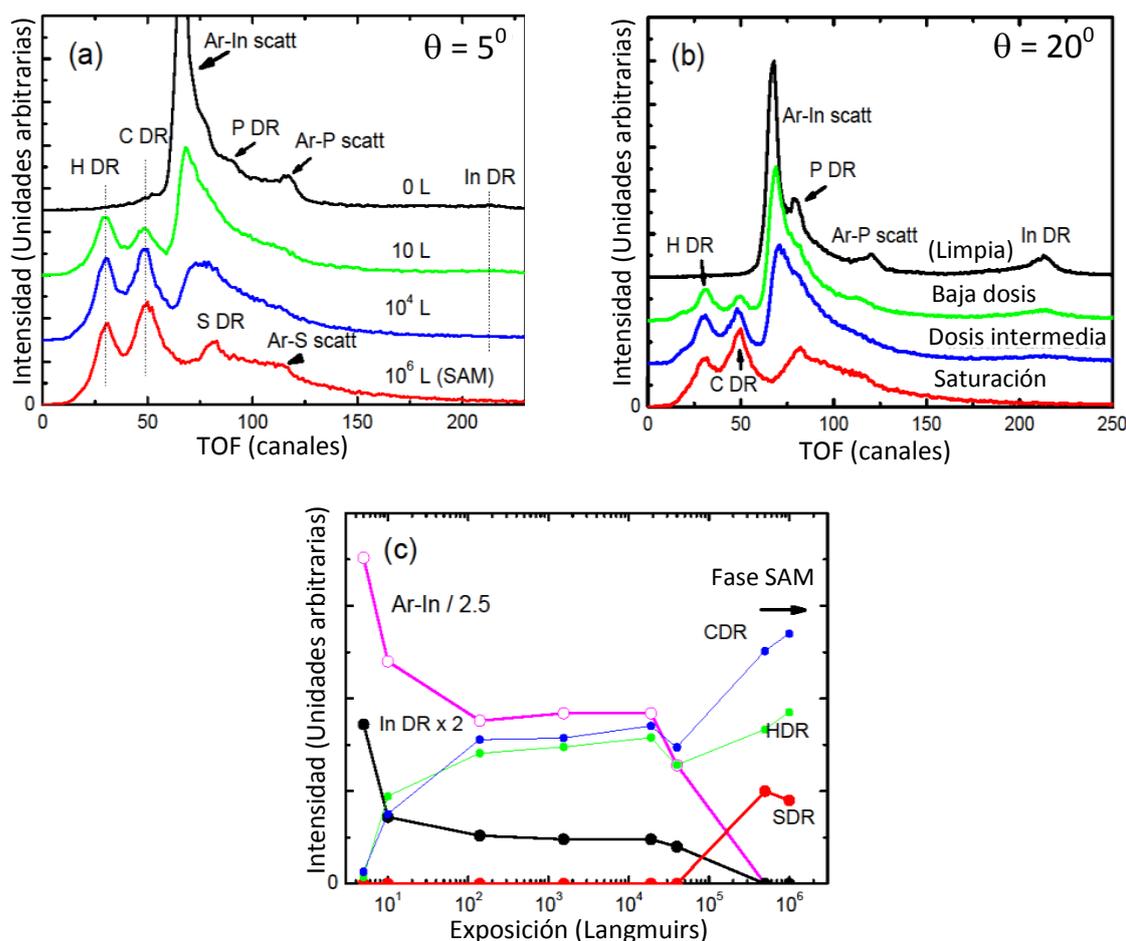
El pico de dispersión de Ar se atenúa, se vuelve más amplio y se desplaza a mayor TOF tal como en los metales nobles discutidos anteriormente. La cinética de absorción tiene algunas similitudes con oro, es decir, inicialmente las características relacionadas con S no se ven, aunque en este caso la proximidad con los picos de P reduce la sensibilidad. Esta condición se mantiene desde 100 hasta aproximadamente 10000 L donde se comienza a ver el crecimiento de las pequeñas estructuras asociadas al blanco primario de S y la dispersión de Ar en S. Estas estructuras se destacan más cuando se realizan exposiciones de cientos de miles de Langmuirs.

Se debe tener en cuenta que las estructuras relacionadas al S son comparables en magnitud a las de P en la superficie limpia, con la excepción de que este último se define mejor (es más angosto). Esta alta intensidad en la señal de S y la desaparición completa de las características relacionadas con el sustrato indican que la película en InP también sufre una transición hacia una orientación molecular en la que el S está expuesto en la interfaz al vacío. El hecho de que las estructuras de S están menos definidas que las de P para la superficie limpia, puede deberse a una combinación de fenómenos:

1. Los picos de dispersión de S y Ar están más cerca entre sí en comparación con el de P.
2. El sustrato está mejor ordenado que la capa molecular

3. las vibraciones de las moléculas pueden afectar la forma de los picos de dispersión y de blancos primarios.

La comparación detallada de los espectros para la condición de saturación de BDMT en Au y en InP muestran diferencias en la relación de intensidades de los picos característicos y también diferencias en la dependencia de estas estructuras con el ángulo incidente y acimutal. Por ejemplo, la relación final de H/C es diferente en Au que en InP, lo mismo sucede con la relación C/S, o la intensidad del pico de dispersión de Ar a grandes ángulos de incidencia. Estas características específicas de dispersión, indican que las películas no son idénticas en ambas superficie, sin embargo, son necesarios otros tipos de espectroscopías para identificar estas diferencias en la estructura de la película.



**Figura 4.12:** Espectros TOF-DRS en InP (110) expuesto a diferentes dosis de BDMT adquiridos a  $5^\circ$ (A) y a  $20^\circ$ (B) de ángulo de incidencia. (C) Intensidad de H, C, S, en función a la exposición obtenida a partir de espectros registrados a  $20^\circ$ , junto con la intensidad de Ar dispersado en In.

## **4.6. Adsorción de BDMT a 250K:**

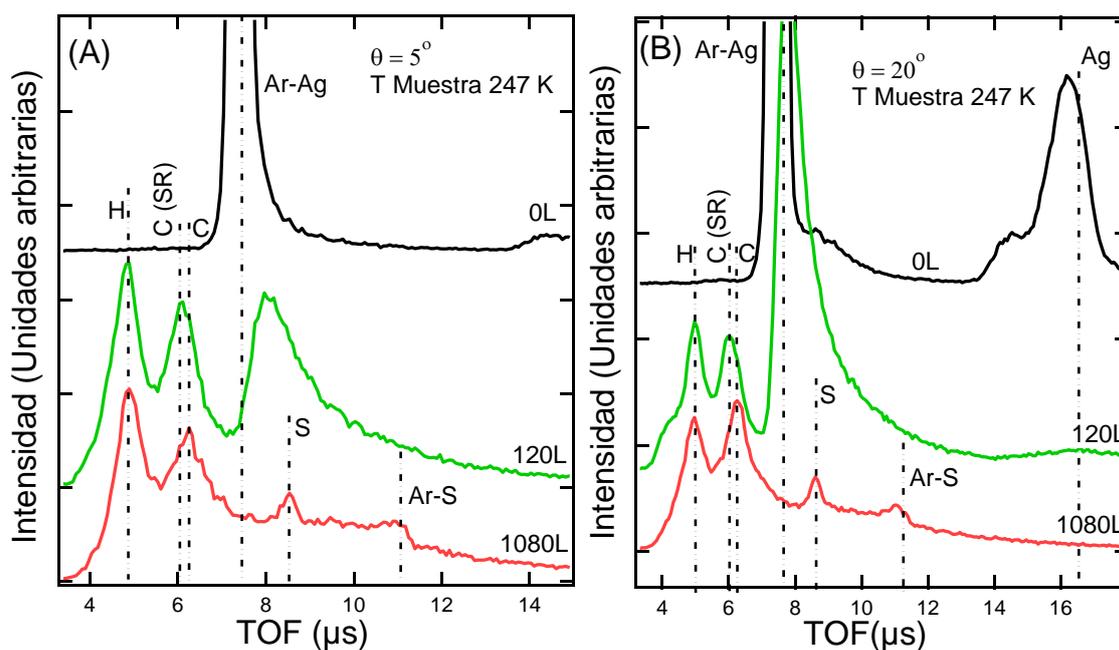
En esta sección se analiza el efecto de reducir la temperatura de la superficie a 250 K en la cinética de adsorción de BDMT. Para interpretar las mediciones son necesarias algunas consideraciones sobre el proceso de dispersión de Ar en la capa orgánica. Cuando los proyectiles de Ar se mueven dentro de la capa orgánica, en la configuración de fase parada, sin llegar al sustrato, las estructuras dominantes son los picos de los blancos primarios (H, C, S), además de la dispersión de Ar en S en la interface con el vacío. Esta situación se produce a ángulos de incidencia por debajo de  $6^\circ$  a  $8^\circ$ .

A ángulos de incidencia mayores, el proyectil pesado penetra en la capa orgánica y la contribución del sustrato aparece claramente [9] en el espectro a través de colisiones múltiples. Para la fase inicial de adsorción, con las moléculas dispuestas paralelo a la superficie, los proyectiles de Ar también alcanzan el sustrato a ángulos rasantes y esta contribución a la dispersión de Ar domina el espectro. La observación de la dispersión de Ar en el sustrato a ángulos altos ( $20^\circ$  incidencia) para la fase SAM y simulaciones de trayectorias con TRIM [3], permitieron concluir [9] que la superficie de Au está cubierta principalmente por una capa orgánica única, ya que las capas dobles o múltiples deberían impedir la observación del pico de dispersión múltiple de Ar.

En esta sección se muestra que cuando la adsorción se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 260 K se observan dos efectos diferentes. En primer lugar, hay un aumento muy fuerte del coeficiente de adherencia, y en segundo lugar, se obtiene una multicapa de BDMT con S (o tiol) expuesto en la interfaz de vacío a exposiciones del orden de kL, es decir, órdenes de magnitud menos que en el caso de temperatura ambiente. A exposiciones de aproximadamente 1 kL los espectros de tiempo de vuelo medidos en ángulos rasantes tienen los tres picos de H, C, S y el pico correspondiente a la dispersión de Ar en S, como se muestra para Ag en la figura 4.13A (indicadores de la SAM). Este comportamiento se observa en los tres sustratos metálicos estudiados. La forma general de los espectros en ángulos rasantes para la monocapa y la multicapa son diferentes, en este último (figura 4.13A) los picos asociados al S son más pequeños que los de H y C (en comparación con el caso de la monocapa, figura 4.9). El espectro a  $20^\circ$  de incidencia cambia aún más debido a que el pico de dispersión múltiple de Ar (del sustrato) observado a exposiciones bajas desaparece repentinamente alrededor de 1 kL, como se espera para trayectorias que ocurren exclusivamente dentro de la capa orgánica (ahora más gruesa) (Figura 4.13B).

En esta condición los espectros a  $20^\circ$  se vuelven muy similares a los de  $5^\circ$ . Probablemente con más exposición se aumenta el espesor de la capa, pero la forma de los espectros se mantiene sin cambios adicionales. A partir de estas mediciones no es posible estimar el espesor de la multicapa.

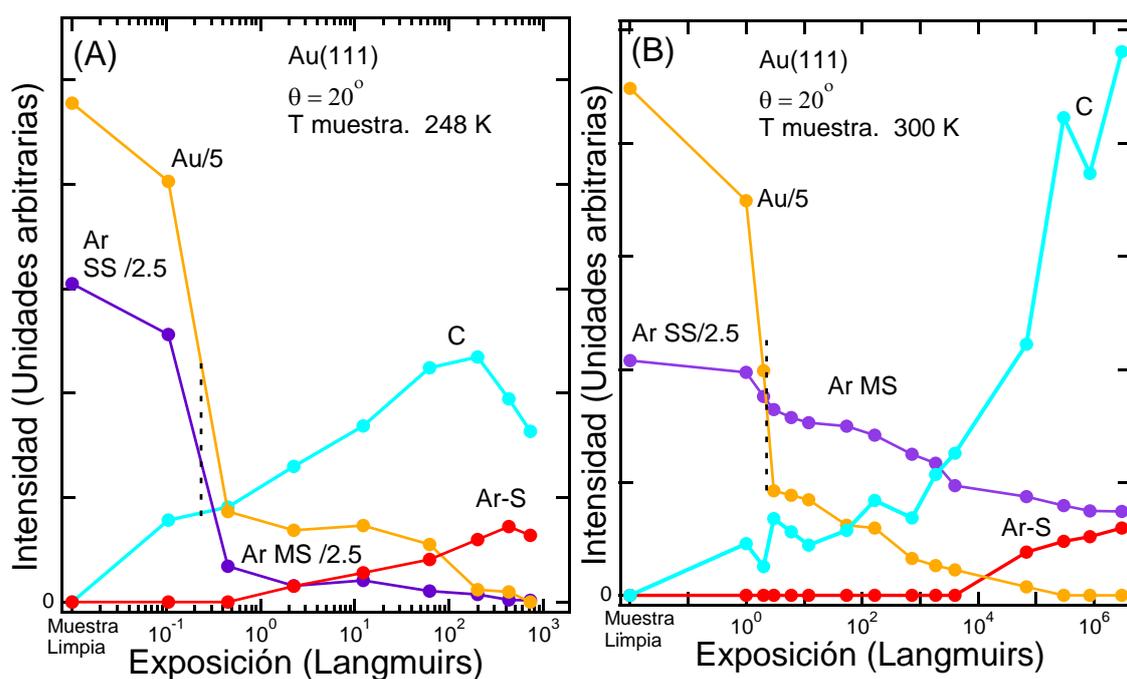
El aumento de la cinética de adsorción se ve mejor en la gráfica de intensidad de



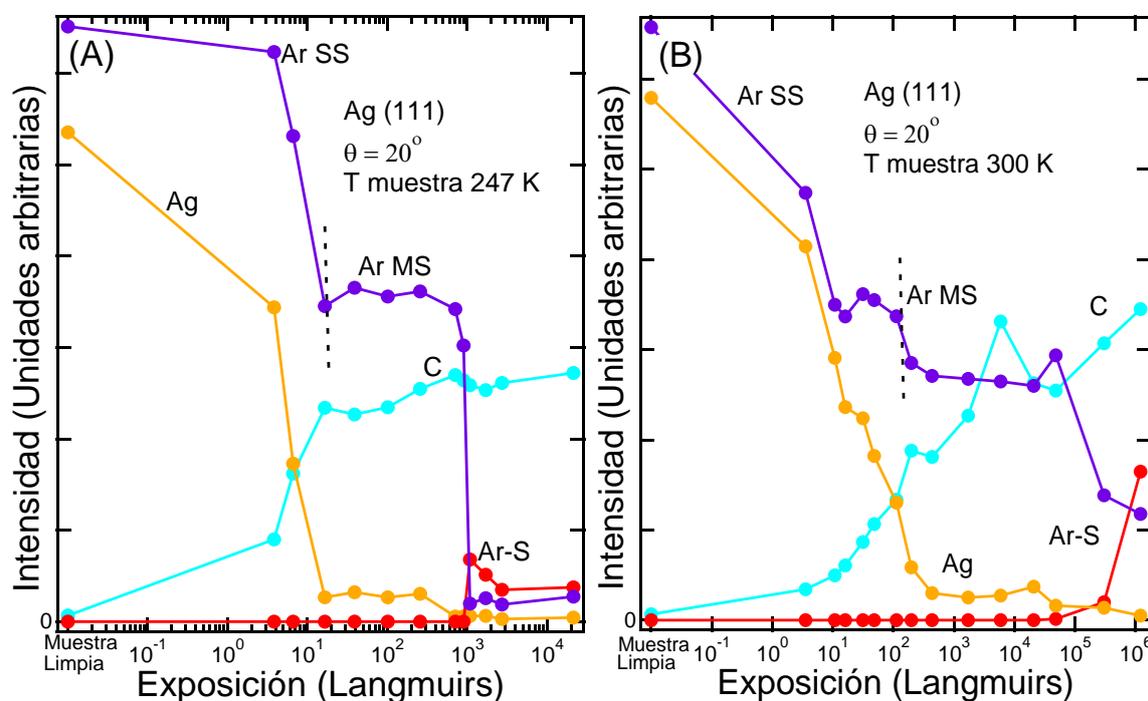
**Figura 4.13:** Espectros TOF-DRS para BDMT adsorbido en Ag (111) a 247 K tomados a  $5^\circ$  (A) y a  $20^\circ$  (B) de incidencia.

los picos característicos en función de la exposición, como se muestra para Au (figura 4.14), Ag (figura 4.15) y Cu (figura 4.16). Para comparar, los gráficos correspondiente a cada sustrato medido a temperatura ambiente (TA) se muestra en cada figura. Aquí se observa que la multicapa en el Au y la Ag, se obtiene entre 2 y 3 órdenes de magnitud de exposición menos que a TA. Un resultado interesante es que en Cu también se obtiene una multicapa, sin embargo, se comienza a observar S en la superficie a exposiciones más altas que en Au, contrariamente a lo que hemos observado a TA. Esto puede estar relacionado con una disminución en el efecto de la segregación de S mencionado en la sección 4.4, debido a la temperatura más baja.

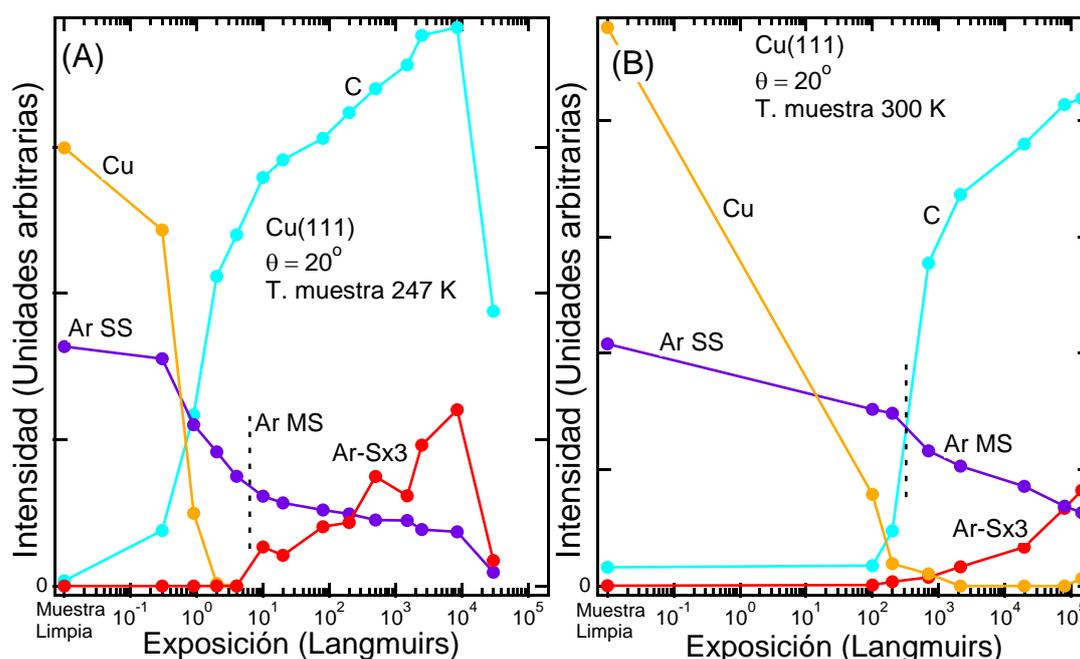
Las multicapas de BDMT son estables hasta temperaturas de alrededor de 268 K, donde tiene lugar muy rápidamente la desorción de ésta, como lo demuestra el conjunto de espectros de la figura 4.17, todas tomadas a  $20^\circ$  de incidencia. En el rango de temperatura entre 267 K y 270 K, los espectros cambian: la contribución del sustrato aparece claramente y los picos de C y H aumentan. Después de la desorción de la multicapa los espectros adquiridos tanto a ángulos de incidencia rasante como a ángulos penetrantes se mantienen de manera estable hasta alrededor de 350 K siendo similares a los observados para la monocapa formada a TA. Se puede concluir de esta sección, que al llevar a cabo la adsorción a 250 K y luego calentar hasta llegar a TA, se puede obtener la fase SAM con una exposición mucho más baja, evitando así inconvenientes en el sistema de vacío producidas por las presiones de Mega Langmuir de ditiolos. Este comportamiento fue similar en los sustratos de Ag(111) y Cu(111).



**Figura 4.14:** Área de los principales picos de BDMT y sustrato medidos a  $20^\circ$  incidencia en función de la exposición a BDMT para: (A) Au (111) expuesto a 248K, (b) Au (111) expuesto a TA,



**Figura 4.15:** Área de los principales picos de BDMT y sustrato TOF-DRS medidos a  $20^\circ$  incidencia en comparación con la exposición a BDMT para: (A) Ag (111) expuesto a 248K, (b) Ag (111) expuesto a TA,



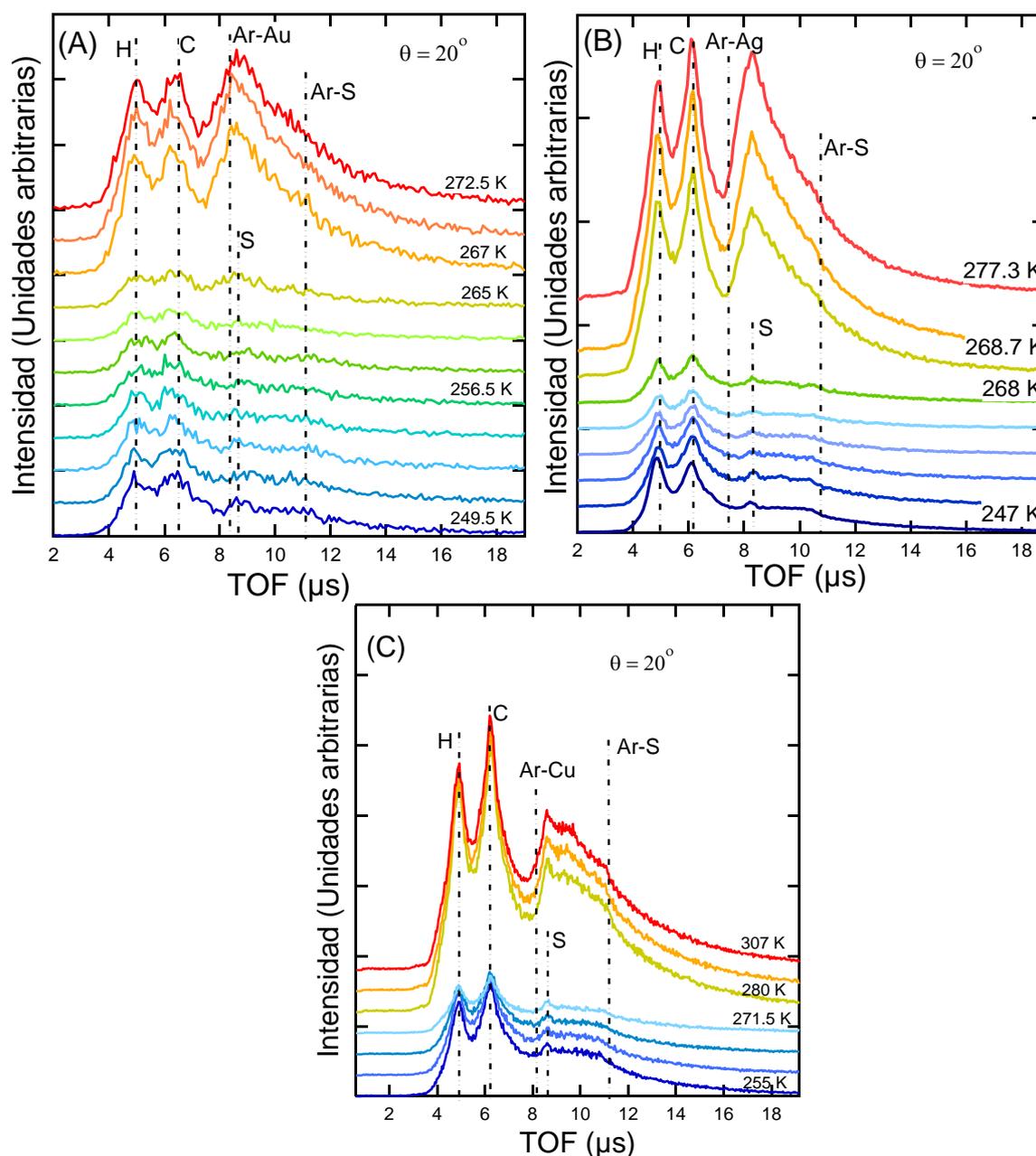
**Figura 4.16:** Área de los principales picos de BDMT y sustrato TOF-DRS medidos a  $20^\circ$  incidencia en comparación con la exposición a BDMT para: (A) Cu (111) expuesto a 248K, (b) Cu (111) expuesto a TA,

## 4.7. Estabilidad térmica de la capa de BDMT

Para la aplicación de la SAM a dispositivos reales, la capa orgánica debe ser estable por encima de temperatura ambiente, una condición que no siempre se da. Por ejemplo, en GaAs (110), hemos observado que las capas de hexanotiol formadas a partir de la fase de vapor presentan un pico de desorción muy cercano a temperatura ambiente [56]. Por otra parte, en la capa orgánica pueden ocurrir transformaciones de fase antes de la desorción, no sólo en configuraciones desde una fase parada a una fase acostada, sino también entre las diferentes orientaciones moleculares dentro de la configuración autoensamblada, como se ha observado por las mediciones de STM para tioles de cadena simple en Au [58],[80].

Determinar estas fases o configuraciones en detalle, es una tarea muy difícil y hasta ahora sólo se ha intentado para el caso más estándar de tioles en algunos metales nobles. En este estudio se realizaron mediciones con TOF-DRS in situ adquiriendo espectros en función de la temperatura de la muestra sin impartir daño perceptible a la capa con la finalidad de estudiar la estabilidad térmica de la capa.

En los siguientes resultados, la tasa típica de la variación de temperatura está alrededor de 3 K/min. El cambio en las formas de los picos o intensidades indica que algún tipo de modificación se ha producido en la capa. Esta técnica de espectroscopía de masas es complementaria a otras técnicas de desorción térmica puesto que determina lo que queda en la superficie, con sensibilidad a pequeños cambios en la capa más



**Figura 4.17:** Evolución de espectros TOF-DRS para BDMT / Au (111), Ag (111) y Cu (111) alrededor de la temperatura de desorción de la multicapa.

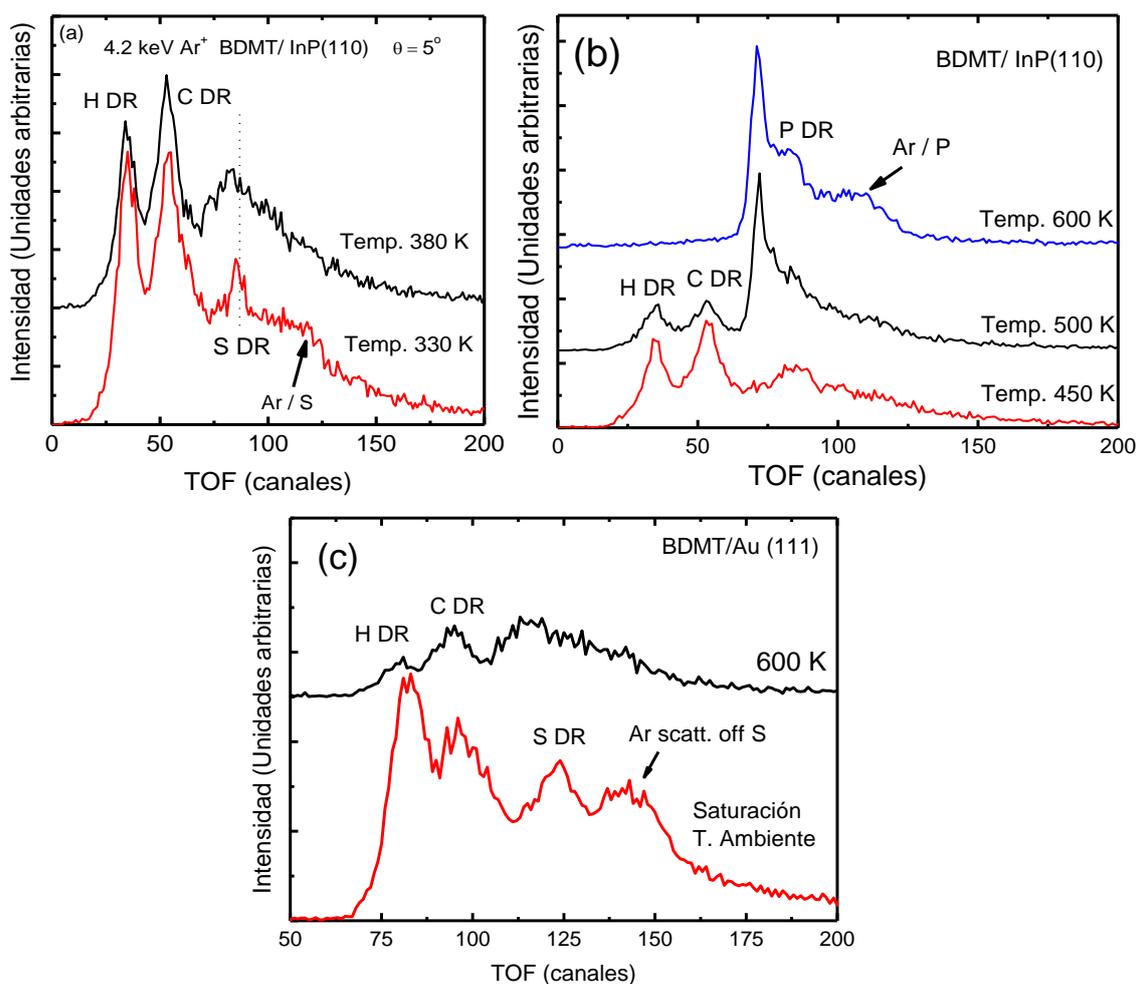
externa de la superficie. Nuestros resultados TOF-DRS se ejemplifican con espectros característicos en la figura 4.18 para la muestra de InP (a y b), y para Au (c). Hasta los 370 K, los espectros tomados a  $5^\circ$  de incidencia guardan las características de una superficie terminada en S, que muestran además de los picos de H y C, ambos picos asociados al S, que son características únicas de la configuración de fase parada. Dentro de este rango de temperatura se ven algunos cambios en la intensidad de los espectros a ángulos rasantes, probablemente indicando algún re-ordenamiento en la capa molecular. A  $20^\circ$  de incidencia no se detectan cambios en los espectros dentro este rango de temperatura.

Alrededor de 370 K, de forma clara y reproducible se detecta un cambio a incidencia rasante: la intensidad de la dispersión de Ar en S disminuye, los picos agudos de S cambian muy rápido en un pico más ancho y desplazado hacia la posición del P y de la dispersión de Ar tanto en la molécula como en el sustrato (figura 4.18). Este comportamiento ha sido reproducido en varias mediciones de adsorción/desorción seguidas con proyectiles de Ar y Kr. Este hecho se interpreta como una transición hacia una fase acostada, o al menos a una configuración en la que S ya no está disponible en la parte superior. Una desorción parcial de moléculas acompaña este proceso. El mismo comportamiento de la desaparición de S en la parte superior de la capa también se ve en Au, aproximadamente a la misma temperatura de transición. La nueva configuración es estable hasta cerca de 450 K, donde comienza a tener lugar una clara desorción de la molécula. Observamos esta transición como una disminución fuerte y simultánea en los picos de H y C y la aparición de la dispersión de Ar en regiones del sustrato limpio (figura 4.18B), junto con los picos característicos del sustrato. La desorción final se lleva a cabo alrededor de 500 K para InP y alrededor de 450 K para Au y Ag. Se ha encontrado una diferencia similar para la desorción de alcanotioles en Au y GaAs [56], lo que sugiere una interacción más fuerte entre el S y el semiconductor. En el caso de GaAs, una cantidad considerablemente mayor de S también queda en la superficie cuando se compara con el caso de Au. Se observan algunas variaciones en la temperatura de desorción en capas de BDMT no saturadas, siendo menor la temperatura de desorción para coberturas más bajas. Básicamente no queda C o H en la superficie de InP, mientras que en el caso de Au para altos recubrimientos queda de C, H y S. Estos productos remanentes sobre la superficie no pueden ser eliminados por recocido aun a las temperaturas más altas que hemos experimentado, alrededor de 800 K (figura 4.18c).

En el caso de InP, debido a la proximidad de los picos de S y P no es posible determinar si una fracción de átomos de S permanece después del recocido. Tanto en el caso de alcanotioles como de ditioles no queda C o H en la superficie después del recocido. El hecho de que el H y el C permanecen en Au, pero no en InP podría estar relacionado con diferencias en la transferencia de carga molécula-superficie que conduce a la disociación de BDMT sobre Au, pero este punto necesita mayor investigación.

Para la desorción térmica de BDMT en Ag, los residuos producto de la desorción son más elevados, y también dependen de si la condición inicial de desorción es una capa insaturada de BDMT en cuyo caso el residuo más observable es el S (figura 4.19A) o si es la fase SAM. Para el caso en el que la condición inicial de desorción es una capa SAM ya sea formada en una adsorción a TA o a baja temperatura el producto remanente final más apreciable en los espectros es C (figura 4.19B).

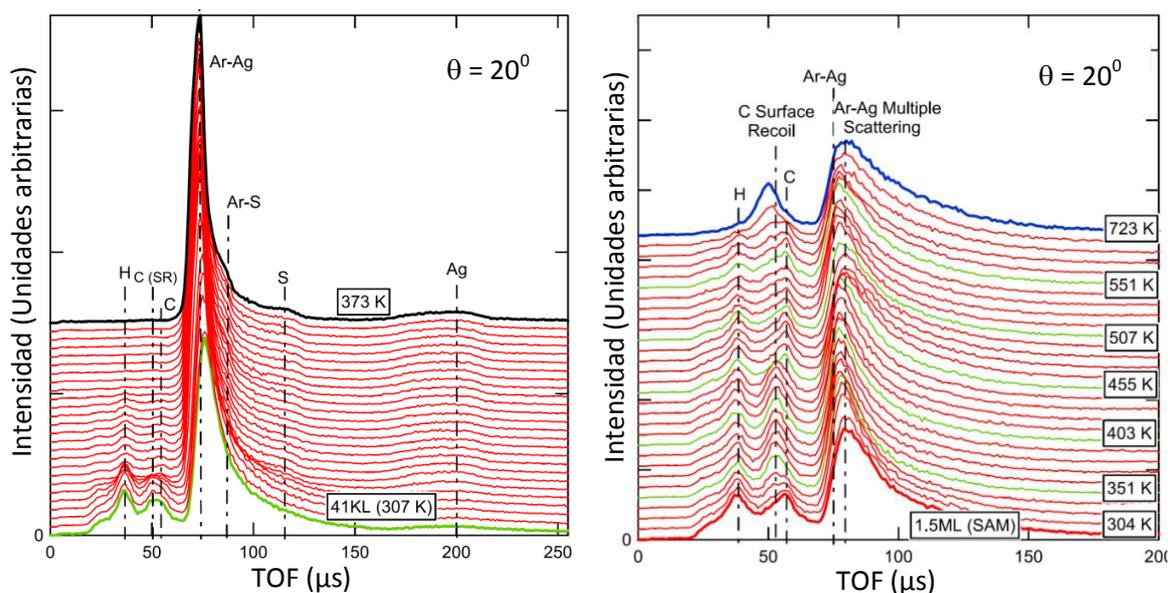
En la figura 4.19B se puede ver gran cantidad de carbono sobre la superficie, lo cual dificulta saber si también existe S como producto remanente, pues en caso de



**Figura 4.18:** Espectro de tiempo de vuelo para dispersión de iones de argón a 4.2keV en una superficie de InP(110) a 5° de incidencia, para temperaturas cercanas a la transición de fase parada a fase acostada (A) y alrededor de la temperatura de desorción de la capa de BDMT (B). (C) Espectro TOF para BDMT/Au(111) después de saturación a temperatura ambiente y después de calentar hasta 600 K.

que este se encontrase entre la capa de C y el sustrato de Ag no sería posible verlo mediante TOF-DRS. Sin embargo, dado que parte del S queda en la superficie cuando se comienza la desorción desde la fase acostada (menor cubrimiento) es de esperarse que también quede cuando se parte de la fase SAM. Otra característica particular de este espectro es que el pico de C está desplazado de la posición usual del C. Este fenómeno puede ser explicado al realizar el cálculo de TOF para un C que primero va a la superficie e interacciona con un átomo de Ag antes de ser emitido al detector. Este pico de C no presenta variación acimutal, lo cual sugiere que no existe ordenamiento en esta capa.

En el sustrato de Cu(111) la estabilidad térmica de las capas orgánicas presenta algunos aspectos similares al de Au y otros aspectos muy diferentes. Cuando se comienza la desorción desde una capa insaturada de BDMT (fase acostada preferentemente) el

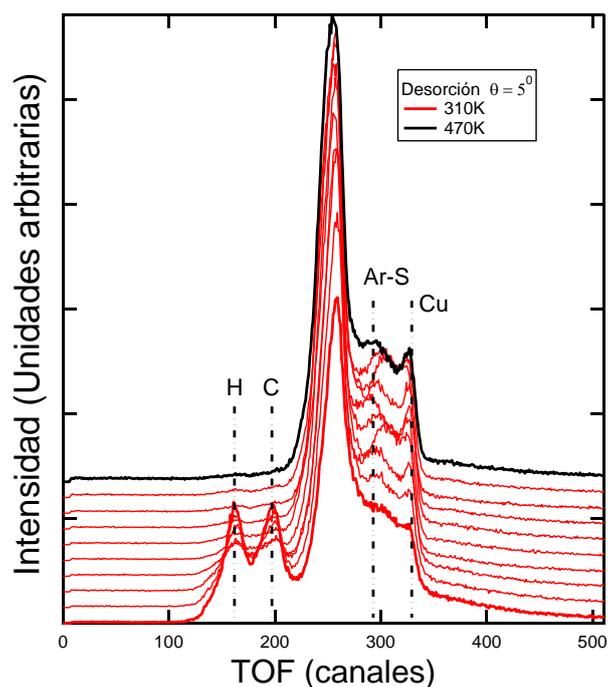


**Figura 4.19:** Espectros TOF para iones de Ar a 4.2 keV en BDMT sobre Ag. (A) Desorción térmica partiendo de una capa insaturada. (B) desorción térmica partiendo de una capa SAM de BDMT.

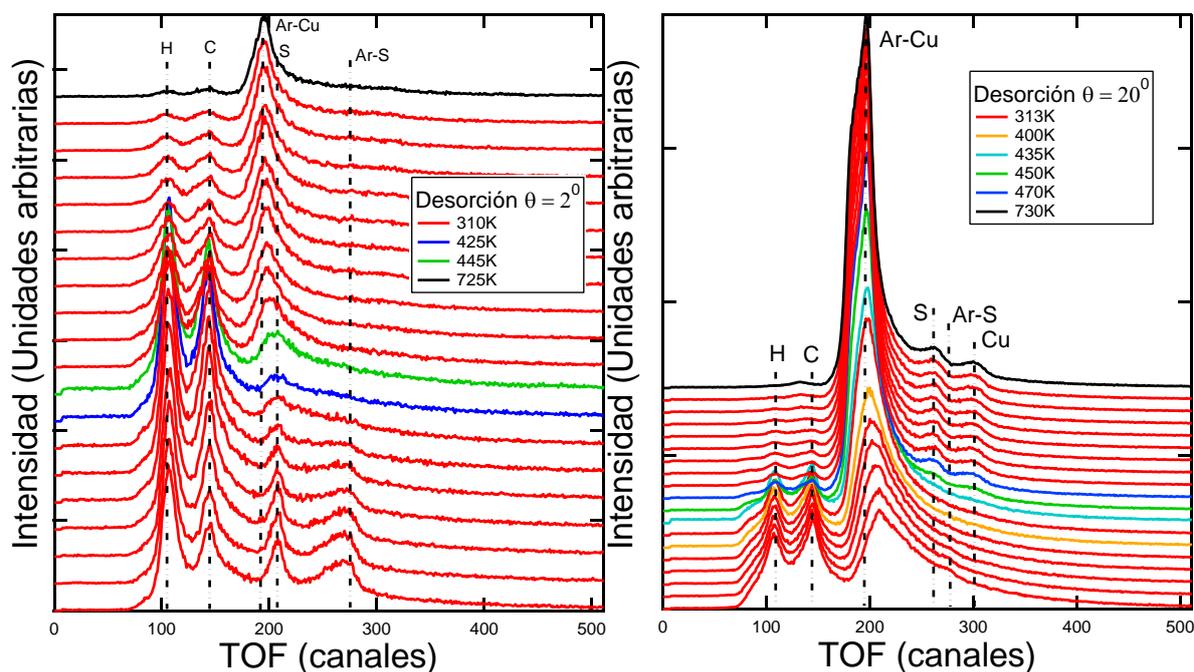
comportamiento es similar al de Au y Ag en donde los picos de H y C desaparecen completamente dejando S remanente (figura 4.20). En este caso no se puede descartar que parte de este S podría no provenir de la molécula, sino que podría ser S que migró desde el interior del sustrato en el proceso de segregación por calentamiento. Otra posibilidad es que en las etapas iniciales de crecimiento, la alta reactividad del sustrato provoque la ruptura de los enlaces S-C, depositando principalmente S y formando principalmente una aleación de S y Cu. Dicha capa entre el sustrato y las moléculas baja la reactividad y ayuda luego al crecimiento de la SAM con exposiciones más bajas.

La figura 4.21 muestra la evolución con la temperatura de los espectros correspondientes a la SAM, se muestran resultados para ángulo rasante y para ángulo grande. La temperatura en la que la SAM se re-ordena está entre 435K y 445K, a 725K se recupera prácticamente la superficie limpia de partida.

En la situación en la que se parte de una capa saturada ya sea con adsorción de monocapa a TA o multicapa a baja temperatura, existe una muy baja cantidad de H y C residual después de la desorción. El S en cambio tiene un comportamiento diferente: No se detecta a incidencia rasante y sí se detecta a ángulos grandes. Esto estaría indicando una reestructuración de la superficie formando una aleación S-Cu, donde a bajo ángulo no se detecta ninguno de estos elementos por los efectos de sombra y sí se detectan ambos a ángulos grandes. De manera que el S no está por encima del sustrato como en el caso de Au o en el mismo Cu cuando se parte de bajo recubrimiento.



**Figura 4.20:** Espectros TOF-DRS de BDMT en Cu (111) a ángulo rasante durante la desorción térmica iniciada en una capa insaturada (fase acostada de la molécula).



**Figura 4.21:** Espectros TOF-DRS de BDMT en Cu (111) para una desorción térmica de una capa SAM saturada. (A) 2° de incidencia, (B) 20° de incidencia.

## 4.8. Conclusión del capítulo

En resumen, los resultados de la adsorción de la molécula BDMT en las superficies metálicas Au(111), Ag (111) y Cu (111) a TA y a 250 K, y en InP(110) a TA muestran claramente la formación de una SAM con átomos de S disponibles en la interfaz entre

el vacío y la SAM. Dos fases de la capa a TA pueden ser observadas por TOF-DRS: una configuración de molécula acostada a bajas exposiciones, donde ambos átomos de S se unen al sustrato y no existe dispersión del proyectil en los mismos, y la condición SAM donde las moléculas están paradas, habiendo átomos de S expuestos en la interfaz de la capa y el vacío. Las condiciones óptimas para la formación de SAM a TA requieren altas exposiciones, del orden de un mega Langmuir.

El comportamiento durante la adsorción en Ag es muy similar al de Au (111) aunque con fases más definidas, mientras que en Cu algunas diferencias en la forma de los espectros sugieren que el empaquetamiento de la molécula es diferente, pero sigue teniendo S expuesto en la interfaz a altas exposiciones de BDMT. La comparación con la adsorción de  $S_2$  sobre Au indica que la cantidad de S expuesto a la interfaz de vacío es de alrededor de 0,3 de monocapa, es decir, comparable a la cobertura de S en la superestructura  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  del sistema S/Au (111) y la cobertura obtenida para las películas de bencenotiol [78].

Cuando la temperatura de la superficie se reduce por debajo de 255 K, la cinética de adsorción aumenta y se forma una multicapa. En esta condición también se detectan átomos de S en la interfaz de vacío. Se encontró que TOF-DRS es particularmente adecuada para detectar la formación de capas múltiples debido a que el pico de dispersión múltiple (que involucra tanto al sustrato como a la molécula) medido para Ar a 4 keV desaparece por completo cuando se forma la multicapa, y los espectros a ángulos rasantes y a ángulos penetrantes se vuelven idénticos, esto asegura que se está sensando sólo la capa orgánica y el proyectil no llega al sustrato.

La desorción de las multicapas se produce cerca de 270 K, dejando una monocapa con características de dispersión muy similares a las de la monocapa de BDMT formada a TA. La ventaja de este procedimiento es que la presión de vapor requerida para formar las películas es órdenes de magnitud menor que la presión de vapor requerida para obtener las películas autoensambladas a TA.

Las capas son estables hasta cerca de 370 K en donde tiene lugar una transición que elimina los átomos de S de la parte superior de la capa, muy probablemente implica una transición en la posición de la molécula en donde esta pasa a una fase desordenada o a una fase acostada. La nueva capa se mantiene en la superficie hasta  $\approx 450$  K en InP y 400 K en Au, Ag y Cu, donde comienza una desorción de la molécula, teniendo su máximo alrededor de 50 K después. El método de deposición de BDMT por fase vapor es entonces una alternativa al de solución y se puede aplicar con éxito a las superficies de semiconductores.



# Capítulo 5

## Auto ensamblados de ditioles en Au y Ag a bajo recubrimiento: Orden cristalino y propiedades electrónicas

*“Después de una larga reflexión en soledad y meditación, de repente tuve la idea, durante el año 1923, que el descubrimiento hecho por Einstein en 1905 debe ser generalizado ampliándolo a todas las partículas materiales y en especial a los electrones.”*

— Louis de Broglie

### 5.1. Resumen

Este capítulo está dedicado al estudio de la fase de bajo recubrimiento de BDMT haciendo uso de las técnicas de análisis que involucran haces electrónicos, ya sea de baja (eVs) o de alta energía (keVs). Como se discutió en el capítulo anterior, la característica principal de esta fase es la unión de los dos azufres de la molécula al sustrato y la ubicación del anillo de benceno por encima de éstos. TOF-DRS nos dio información sobre la capa más externa, que para esta orientación de la molécula corresponde a los anillos y para la fase SAM a los átomos de S (o grupos tiol) que se extienden hacia el vacío. Para la fase de bajo recubrimiento o fase acostada entonces no fue posible detectar los átomos de azufre mediante TOF-DRS por los efectos de sombra debidos a los anillos carbonados y por lo tanto no se tiene información sobre la región de la interface entre sustrato y molécula. Para obtener información sobre esta región se necesitan técnicas que penetren algo más que DRS, por ejemplo, las basadas en bombardeo electrónico. Cuando la energía de los electrones incidentes o los emergentes está entre algunas de-

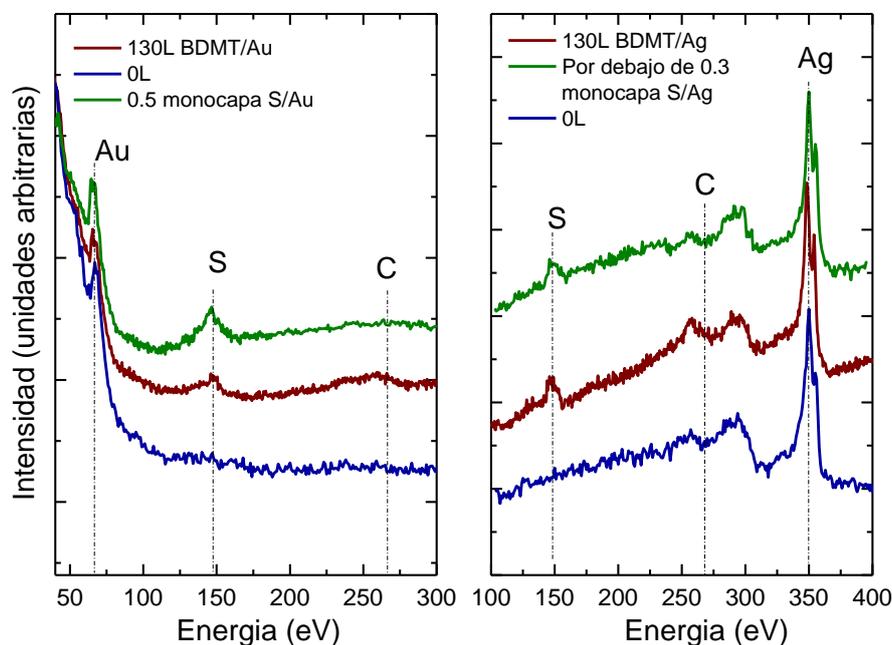
cenos de eV y algunos cientos de eV la zona muestreada es del orden de la decena de Å, cubriendo la región de la interface entre las moléculas y el sustrato. En este capítulo primero discutimos mediciones de espectroscopía de electrones Auger ( $E_{incidente} \approx 2,5$  keV,  $E_{emergente} \approx 150$  eV) para obtener información de los recubrimientos mediante la comparación de las señales Auger del S del BDMT sobre Au o Ag, y para S puro en los mismos sustratos en fases conocidas, que aquí se usan como modelo. Luego presentamos mediciones de LEED ( $E_{incidente}$  10-100 eV) donde se investiga el orden cristalográfico de BDMT en Au y Ag. Finalmente, para ambos sustratos presentamos información sobre la estructura electrónica en la interface a través de: 1) la medición del cambio en la función trabajo con el recubrimiento de BDMT y 2) la medición de los cambios en los espectros de pérdida de energía de electrones lentos (en ambos casos con  $E_{incidente} \approx 25$  eV). En particular, para este último punto estudiamos el cambio en la curva de dispersión de los plasmones de superficie de Au y de Ag en función del recubrimiento. El conjunto de estos resultados sirve de orientación y de prueba para los cálculos de DFT realizados para estos sistemas, el cual se discute al final del capítulo.

## 5.2. Análisis del recubrimiento por AES

Para cuantificar la evolución de la cantidad de moléculas sobre la superficie en función de la exposición se utilizó AES. Para reducir el daño generado por los electrones se operó el equipo Auger en el modo de pulsos y a baja corriente. Las señales Auger de los elementos de interés están en Au( $N_{7VV}$ ):690 eV, S( $L_{2,3VV}$ ):150 eV, C( $KVV$ ):270 eV, Ag( $M_{4,5VV}$ ): 362 eV. A estas energías las longitudes de escape son del orden de la decena de Angstrom, y por lo tanto es posible detectar en forma simultánea las contribuciones de la molécula y del sustrato. En la figura 5.1 se muestran los espectros Auger donde se indican las señales correspondientes a S, C y al sustrato. La presencia de todas estas estructuras indica que en esta fase no hay una desorción preferencial importante de algún componente de la molécula, descartándose por ejemplo, que se disocie el enlace S-C para formar un sulfuro superficial con desorción del benceno. Si bien todas las señales de los elementos de interés están en el espectro, cuantificar con precisión la cantidad de átomos de S en términos de monocapa de sustrato no es una tarea simple porque las profundidades de escape de los electrones se conocen sólo en forma aproximada y por lo tanto es difícil saber cuántas capas de sustrato contribuyen al espectro. Determinar el recubrimiento de la superficie es importante porque sirve de orientación al cálculo DFT del sistema ya que el recubrimiento da el número de moléculas que se pueden acomodar sobre la superficie. Para atacar este problema se utilizó como superficie modelo a S/Au en la denominada fase compleja [81] que corresponde a un recubrimiento de  $\frac{1}{2}$  monocapa. Esta superficie se identifica fácilmente porque está caracterizada por un patrón de LEED bien definido, muy estable

que se discute más abajo. En la figura 5.1 además se muestra el conjunto de espectros obtenidos para los sistemas S/Au y S/Ag. La integración de los picos AES de S y de Au en ambos espectros permitió estimar que el recubrimiento de BDMT alrededor de los 130L de exposición es 0.3 monocapa en el caso de Au y cercana a  $\frac{1}{2}$  monocapa en Ag. Como se discute más adelante, a esta exposición se alcanzó la saturación de la fase acostada en Ag y en Au está cercana a saturar. Se muestran estos espectros por tener buena estadística. Sin embargo a más altas exposiciones no se observaron cambios en la forma de los espectros.

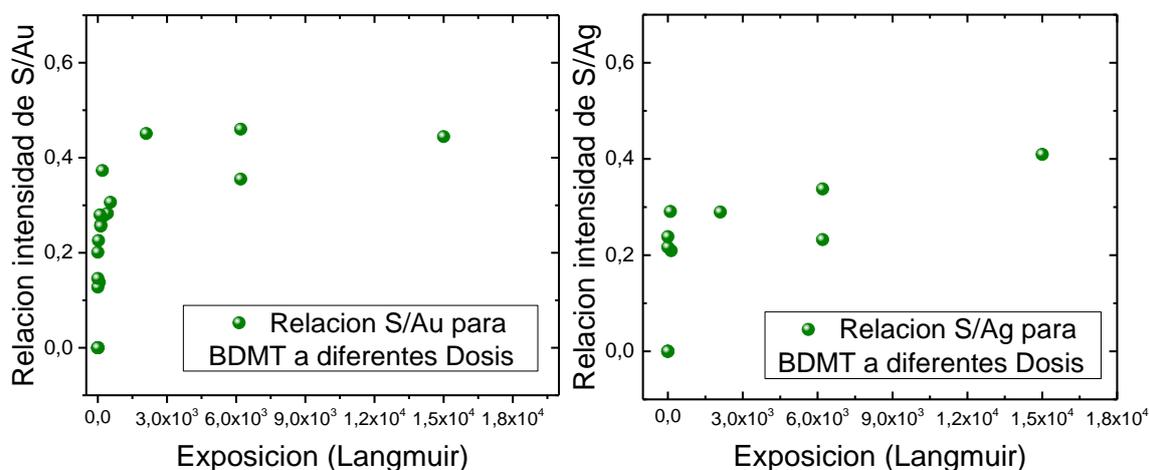
Para Ag es más difícil cuantificar el recubrimiento porque S/Ag no presenta fases a recubrimientos bien definidos, de hecho hay dos fases identificadas, una de bajo recubrimiento (hasta aproximadamente  $\frac{1}{2}$  monocapa) y otra donde es posible continuar agregando S aún más allá de la monocapa y formar aleaciones AgS de muchas capas [82]. Para obtener el recubrimiento de BDMT en Ag se procedió de dos maneras, por un lado se realizó una exposición simultánea de BDMT sobre ambos sustratos (colocando ambos sustratos en el mismo portamuestras) y se comparó la señal de S en ambos sistemas. Por otro lado, se comparó con exposiciones de S puro en Ag para la fase de bajo recubrimiento. Por encima de este recubrimiento el LEED de S/Ag cambia lo que permite asignar este valor de recubrimiento límite a esta fase.



**Figura 5.1:** Espectros AES para Au (panel de la derecha) y Ag (panel de la izquierda) correspondientes a la muestra limpia, con un recubrimiento de BDMT y con S puro. Se indica la posición de los picos Auger de interés.

La figura 5.2 muestra la relación entre las intensidades Auger de S y sustrato en función de la exposición. Dado que AES “detecta” toda la capa de moléculas, sin

efectos de estructura como ocurre en TOF-DRS, el efecto de saturación observado es real e indica que las fases acostadas obtenidas son estables en una región de exposiciones muy amplia. El comportamiento de la relación S/Au está acorde con el comportamiento mostrado por las mediciones TOF-DRS, en donde se identificaba la región de saturación de la capa acostada siguiendo las señales de C e H, sin ver el S de la interface. TOF-DRS mostraba también que en Au, a exposiciones por encima de varias decenas de kilo Langmuirs, empezaba a detectarse cambios en los espectros que indicaban que podía adsorberse más moléculas sin formar multicapas pero con una orientación más vertical, con S expuesto al vacío. Para completar esta nueva fase autoensamblada se necesitan Mega Langmuirs. Se trató de repetir este experimento con AES, pero después de estas exposiciones tan altas el espectrómetro de electrones presentaba un comportamiento errático, con comportamiento errático o sin funcionar. Aparentemente, la adsorción de tioles en los componentes críticos del espectrómetro impedía su funcionamiento normal, requiriéndose un recocido de toda la cámara de vacío por más de un día para que el mismo vuelva a funcionar normalmente. Ante este comportamiento no se repitieron experimentos con muy altas exposiciones en la cámara principal.



**Figura 5.2:** Evolución de la intensidad relativa S/Au y S/Ag en función de la exposición de BDMT. La saturación observada corresponde a la fase acostada de BDMT.

La combinación de las mediciones de TOF-DRS y de AES, arriba mostradas, indica que en las primeras fases de adsorción, la molécula rápidamente cubre la superficie del sustrato adoptando una configuración en donde los grupos tiol se adsorben sobre el sustrato dejando expuesto el anillo. Esta configuración satura la superficie y se mantiene hasta exposiciones del orden de 20 KL (figura 4.14) para Au y 100kL (figura 4.15) para Ag adsorbidas a temperatura ambiente. A partir de estos valores las mediciones TOF-DRS muestran que la superficie se re-ordena dando lugar a la capa autoensamblada con tiol expuesto al vacío.

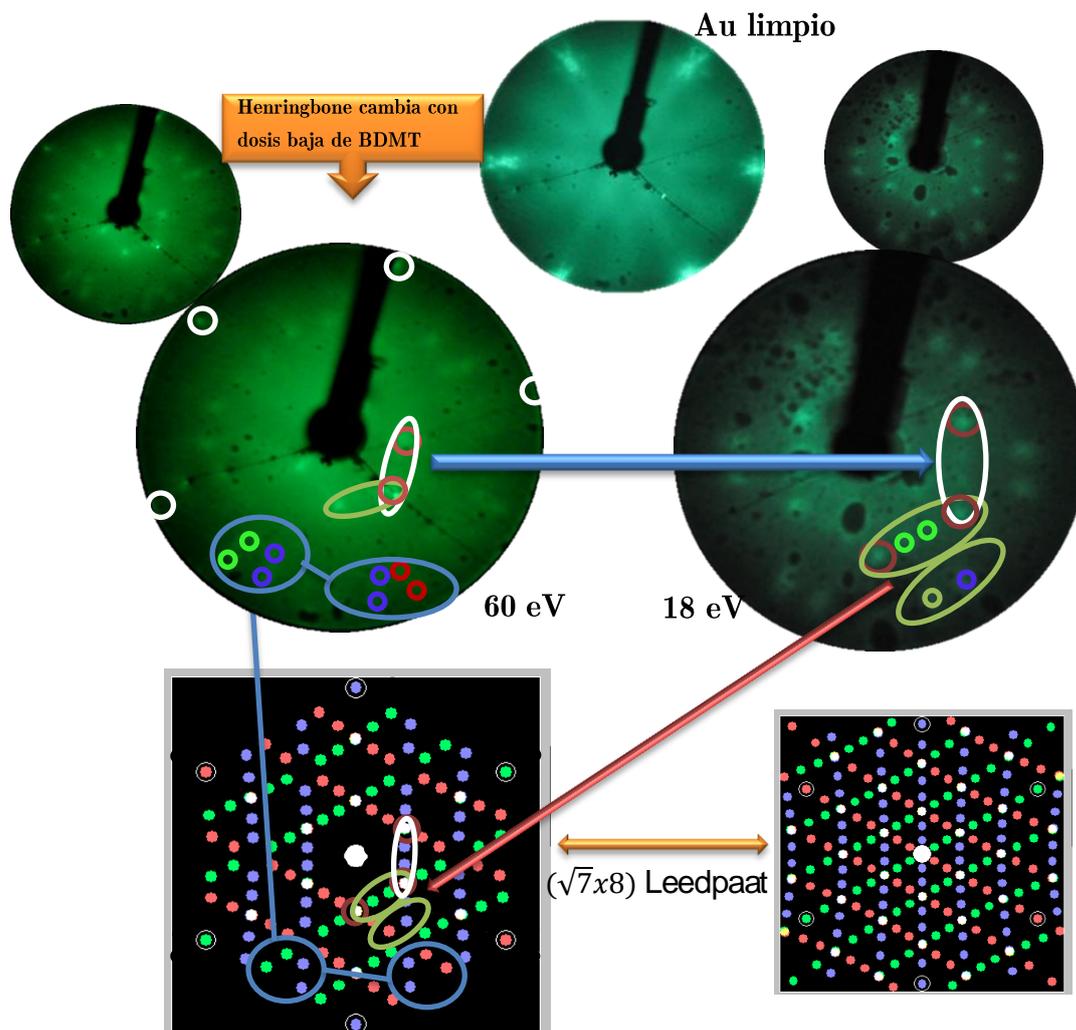
### 5.3. Orden cristalino en la fase de baja exposición de BDMT

Para la fase de bajo recubrimiento en Ag y en Au, en el capítulo anterior se detectó una variación en la forma de los espectros TOF-DRS con el ángulo acimutal (figura 4.8) la cual sugiere la existencia de orden cristalográfico, al menos de corto alcance. Esta variación era más marcada en Ag que en Au. Para corroborar la existencia de este orden cristalográfico y ver si el mismo es de largo alcance se realizó un estudio mediante LEED. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

La aplicación de la técnica LEED al análisis del orden cristalográfico en capas de moléculas orgánicas como BDMT en general es desaconsejable o a veces no da resultados claros porque el haz de electrones puede dañar rápidamente la capa. En nuestro caso se utiliza un LEED con amplificación por channelplate que reduce la corriente incidente en más de dos órdenes de magnitud en comparación con un LEED convencional. El daño resultante es mucho menor y de hecho no se alcanzaba a ver un deterioro de los patrones de LEED con el tiempo normal de exposición. Hasta donde sabemos, no hay estudios previos de LEED para estos sistemas.

Las mediciones fueron realizadas *“in situ”* en la cámara principal como se indicó en el capítulo 2. Inicialmente las muestras se prepararon con ciclos de bombardeo y recocido. Posteriormente se realizaron mediciones LEED de los cristales de Au y Ag limpios para reproducir los patrones característicos de las superficies bien preparadas. En el caso de la superficie de Au el patrón LEED presenta la reconstrucción  $(22X\sqrt{3})$  también denominada herringbone, mientras que para Ag se exhibe una celda  $1x1$  intensa, tal como se mencionó en la sección 2.6.1 del capítulo 2. Posteriormente se depositó la molécula de BDMT y se observó la evolución del patrón LEED *“in situ”*. En las primeras etapas de adsorción se fue perdiendo la reconstrucción característica de Au y a exposiciones de algunos langmuir (10L), comenzó a formarse un patrón diferente en ambas superficies. A las exposiciones del codo de saturación de la fase acostada se conformaron patrones característicos para cada sustrato, estando el de Ag siempre mucho mejor definido que el de Au. Se capturaron imágenes de los patrones de difracción a diferentes energías y para diferentes exposiciones, observándose la permanencia de los mismos en todo el rango de exposiciones de la figura 5.2. Las fases así formadas resultaron ser muy estables a lo largo del tiempo, sin mostrar cambios apreciables por períodos de una semana o más. El patrón obtenido para BDMT/Au se muestra a continuación (figura 5.3).

El proceso de identificación del patrón comienza observando los LEED de diferentes energías, ya que dependiendo de la variación de ésta se encienden o se apagan puntos diferentes en la pantalla. Posteriormente se establecen relaciones entre los puntos a

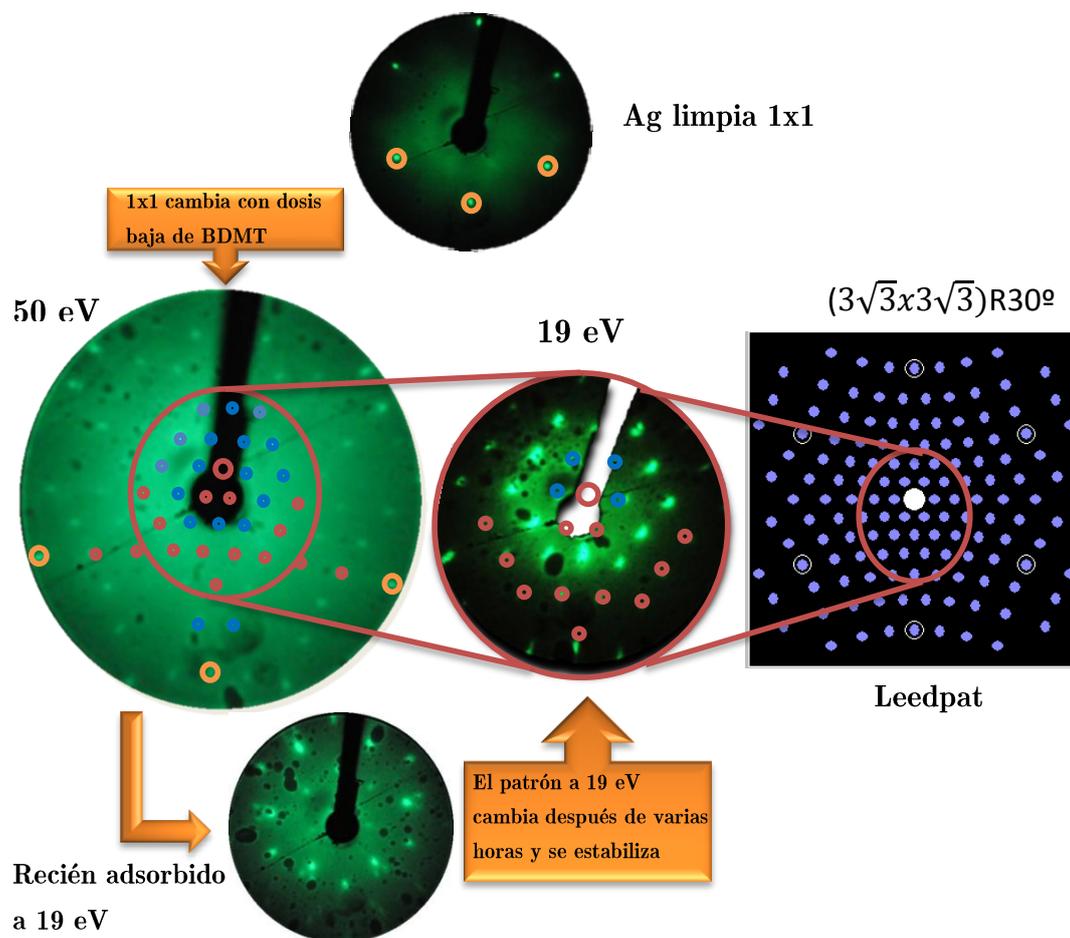


**Figura 5.3:** Patrones LEED antes y después de depositar una película de BDMT/Au, Comparación con patrón simulado en Leedpat.

diferentes energías para armar un patrón general que contenga todos los puntos. Se mide como referencia la distancia entre los puntos principales de la celda  $1 \times 1$  y finalmente se compara el patrón medido con el simulado en el programa leedpat ([83]). Para Au, las configuraciones simuladas que coinciden con el patrón medido son las celdas  $\sqrt{7} \times 8$  mostrado en la figura 5.3 y  $3 \times 9$ .

La figura 5.4 muestra el patrón de difracción LEED obtenido durante la adsorción de BDMT sobre Ag(111). El proceso de identificación fue realizado como se mencionó anteriormente para el sustrato de Au. Para este caso se encontraron varios patrones posibles:  $(\frac{3}{2}\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ,  $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ ,  $(2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7})R30^\circ$  y  $(\sqrt{7} \times 2\sqrt{7})R30^\circ$ . De todos estos se ilustró la simetría  $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$  pero las diferencias entre ellos son mínimas. Todos los posibles patrones identificados son aproximadamente compatibles con la geometría de la molécula y la disposición que adoptan al ser adsorbidas sobre los sustratos, la cantidad de moléculas por celda unidad fue evaluada con cálculos DFT,

mostrados más adelante.



**Figura 5.4:** Patrones LEED antes y después de depositar una película de BDMT/Ag, Comparación con patrón simulado en Leedpat.

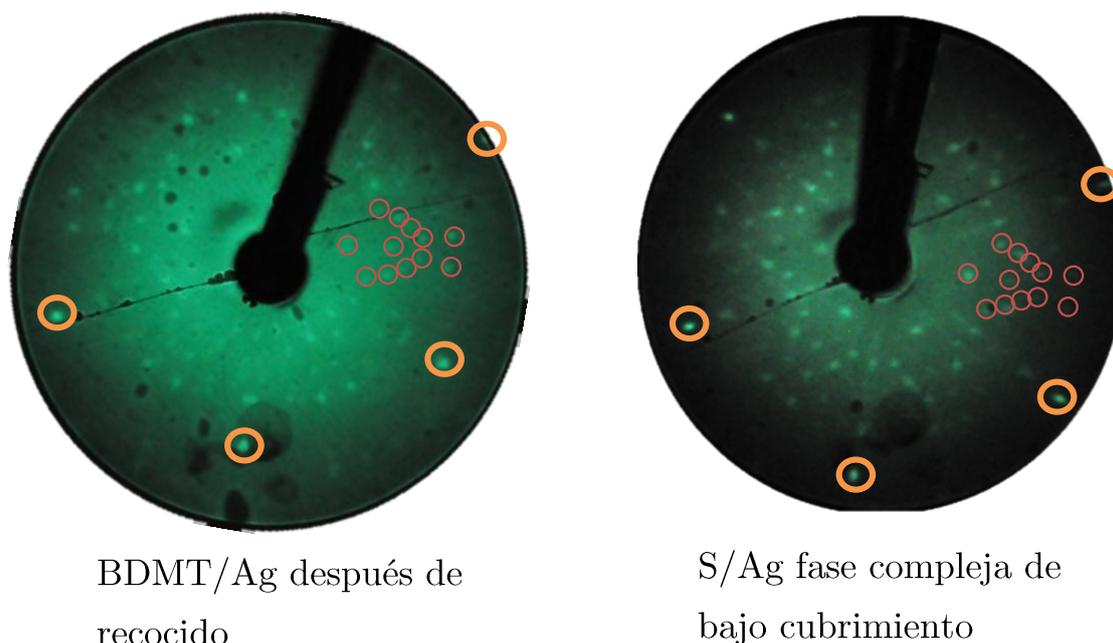
Tal como muestran las figuras de arriba, existen diferencias importantes entre los patrones de difracción para BDMT sobre Au y sobre Ag, tanto en relación con la simetría que adoptan las moléculas (o el tipo de celda) como en la definición de los patrones. En los patrones de Au los puntos son anchos y poco intensos mientras que los de Ag son pequeños, intensos y muy bien definidos. Esta característica confirma el comportamiento observado con TOF-DRS, donde las fases de BDMT en Ag están mejor definidas, ya sea porque permanecen durante rangos de exposición más amplios, o porque las variaciones con el ángulo acimutal son más claras. Esto también indica que el orden en la fase acostada de BDMT a baja dosis sobre Ag es de mayor alcance que en el sustrato de Au, en donde el patrón difuso y poco definido indica convivencia entre dominios de moléculas ordenadas y desordenadas. Este efecto es contrario al observado para alcanotioles en los mismos sustratos: en este caso, la fase acostada en Au es mucho más estable (mejor definida y permanencia en rangos de exposición mayores) que en Ag. Esta tendencia, aparentemente contradictoria, se correspondería con una

interacción Ag-S más fuerte que Au-S: el alcanotiol acostado es poco estable en Ag, rápidamente permite adsorber más tioles (más enlaces Ag-S) haciendo que la cadena hidrocarbonada se oriente en forma vertical, y dando lugar a la formación rápida de la SAM. En el caso del ditiol, pasar a la fase SAM (parar la molécula) implica romper uno de los enlaces Ag-S y eso cuesta más en Ag que en Au.

A fin de estudiar la estabilidad de las estructuras formadas también se realizaron mediciones LEED en función de la temperatura para ambos sustratos. El sustrato de Au muestra una evolución simple, es decir, el patrón característico mostrado en la figura 5.3 desaparece alrededor de los 360K, dejando una celda 1x1 de baja intensidad y con una fuerte componente difusa. Esto está en correspondencia con la evolución de los espectros de TOF-DRS con la temperatura que muestran que el recocido no es suficiente para recuperar completamente la cristalografía, y que algo de S permanece en la superficie a esas temperaturas. La desorción de BDMT en Ag es diferente, pasados los 360K se observa un patrón LEED difuso. Al continuar calentando el sustrato hasta alcanzar temperaturas del orden de 550K, este patrón evoluciona hacia el patrón observado para S/Ag(111) en la denominada fase compleja de bajo recubrimiento, que fue identificada por [82] como  $\begin{bmatrix} 0,00 & 3,50 \\ 3,67 & 3,00 \end{bmatrix}$ . Esto indica claramente que se rompe el enlace S-C dejando un alto contenido de S que se ordena de la misma manera que cuando la superficie es expuesta a S<sub>2</sub> puro. Este proceso es mucho menos favorable en Au y la cantidad de S que queda sólo alcanza a impedir la formación de la reconstrucción Herringbone. Ambos patrones LEED característicos del proceso de desorción en Ag son mostrados en la figura 5.5.

## 5.4. Corrimiento de la función trabajo de Au(111) y Ag(111) versus exposición de BDMT

Los resultados presentados hasta este punto están relacionados con la cinética de adsorción de tioles y BDMT, los correspondientes procesos de desorción, los recubrimientos alcanzados en esos sistemas, la orientación de las moléculas y, a bajos recubrimientos, se estudió la simetría de la estructura cristalográfica que adoptan las moléculas en la superficie. En esta sección y en la próxima se muestra cómo se puede obtener información relacionada con la estructura electrónica mediante espectroscopía de electrones. En particular en esta sección se mide el cambio en la función trabajo de la superficie en función de la exposición de BDMT para ambas superficies, Au(111) y Ag(111). Trabajos previos [84] realizados en sistemas similares tales como tioles sobre Au(111) revelaron la importancia de conocer la función trabajo de la superficie antes y después del proceso de adsorción molecular, porque esto permite comprender el proceso



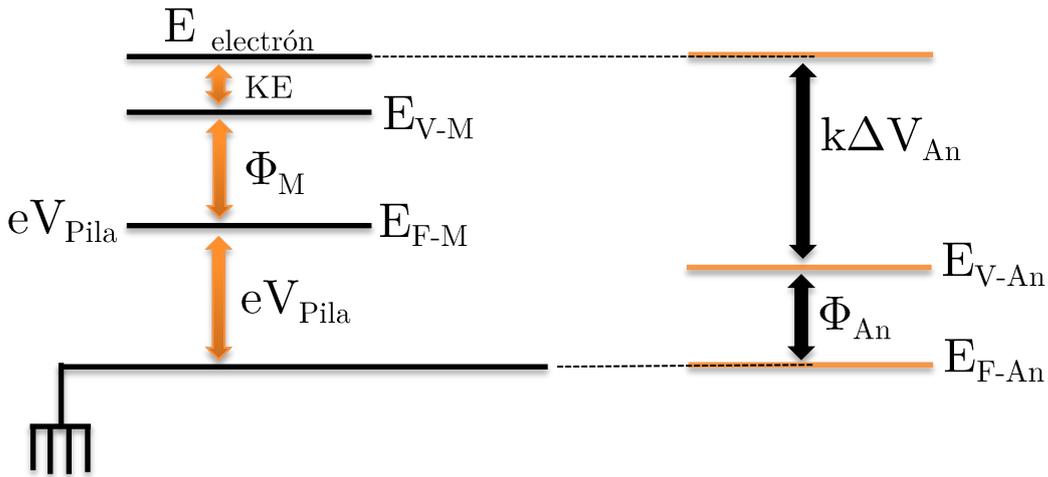
**Figura 5.5:** Patrón LEED obtenido para BDMT/Ag después de calentar por encima de 550K. Patrón LEED de S/Ag para una fase de bajo cubrimiento.

de formación de dipolos eléctricos entre sustrato y molécula y cómo la formación de este dipolo afecta la naturaleza del enlace químico y la geometría que adopta la molécula al adsorberse sobre la superficie. En otro trabajo [85] realizado con EP-PTCDI sobre una superficie de Cu(111) se demostró que la adsorción de la molécula sobre el sustrato modifica la densidad de carga de los electrones reubicándolos entre los últimos átomos del sustrato y la molécula. La ubicación de éstos ayuda a entender el mecanismo de adsorción y ordenamiento, así como también el efecto de apantallamiento de la molécula al campo eléctrico del sustrato haciéndolo decaer más rápidamente en dirección al vacío. Por último, el conocimiento de la función trabajo permite escoger un conjunto de soluciones más acertadas al problema modelado desde el punto de vista de la teoría de DFT. Usualmente la función trabajo se mide mediante UPS. Ante la falta de una fuente de fotones ultravioletas en la cámara de adsorción se utilizó una técnica alternativa basada en la medición del umbral de emisión electrónica secundaria [85]. La metodología usada aplicada primero a las superficies puras y los resultados obtenidos con BDMT se describen en las secciones siguientes.

Si bien es posible obtener los valores absolutos de la función trabajo a partir de la calibración de la función trabajo del analizador de electrones, hemos preferido medir directamente los corrimientos (y no los valores absolutos) porque estos están menos sujetos a errores y son en definitiva los parámetros de interés.

### 5.4.1. Método utilizado para medir la función trabajo en superficies de Au y Ag Puras

El procedimiento de medición se basa en bombardear la muestra con electrones energéticos de manera de generar una fuerte emisión de electrones secundarios; en este caso se eligió una energía incidente de 2 keV. Esta energía es suficiente para penetrar varias capas y generar una cascada importante, parte de la cual es emitida hacia afuera de la muestra. La muestra se polariza con un potencial negativo de algunos volts, lo cual asegura que aún aquellos electrones emitidos con energía cercana a cero respecto del nivel de vacío de la muestra entran al analizador con algunos volts. Para evitar efectos espurios debidos a la diferencia de potencial entre analizador y muestra el analizador se ubica en la dirección normal de la muestra. El diagrama de energías correspondiente al experimento se muestra en la figura 5.6.



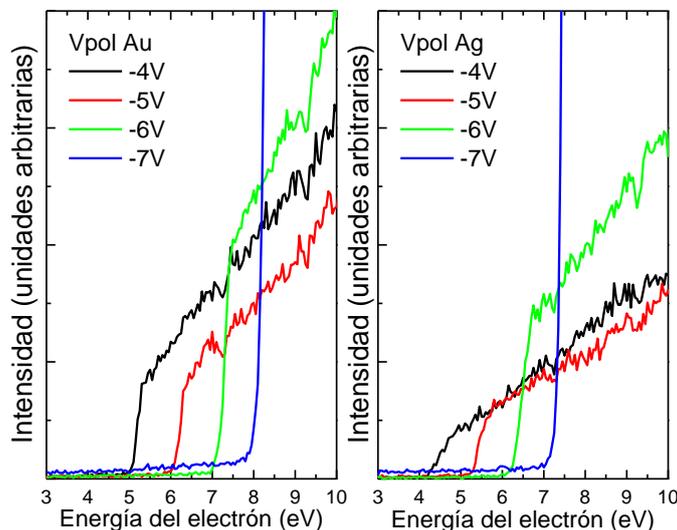
**Figura 5.6:** Diagrama de niveles de energía correspondiente a la medición del cambio de la función trabajo de la muestra de estudio.

La energía del electrón emitido está dada por:  $E_{e^-} = eV_{Pila} + \Phi_M + KE = k\Delta V_{An} + \Phi_{An}$

Donde  $E_{electrón}$  es la energía de electrón,  $\Phi_{An}$  y  $\Phi_M$  son las funciones trabajo de analizador y muestra,  $E_V$  es la energía del vacío y  $k\Delta V_{An}$  es la energía cinética de los electrones en el analizador de electrones. Interesa medir aquellos electrones emitidos cerca del umbral, es decir con  $KE$  cercana a 0 eV. Cuando se coloca BDMT,  $\Phi_M$  cambia a un nuevo valor  $\Phi_M^{BDMT}$  con lo cual el umbral de emisión ahora se mide aplicando una diferencia de potencial al analizador diferente, que es proporcional al corrimiento de la función trabajo:  $\Phi_M - \Phi_M^{BDMT} = k(\Delta V_{An} - \Delta V_{An}^{BDMT})$

Para asegurar la consistencia en las mediciones se midieron primero las muestras de Au y Ag puras, luego de someterlas al proceso estándar de limpieza y recocido. Se

midieron los umbrales de emisión en ambas muestras, en forma sucesiva, desplazando el porta muestras, sin realizar cambios en el resto de la geometría del experimento, para potenciales de la pila de 5, 6 y 7 eV. La figura 5.7 muestra los resultados de estas mediciones.



**Figura 5.7:** Espectro de electrones emitidos cerca del umbral para superficies de Au(111) y Ag(111) excitado por electrones de energía incidente de 2 keV. Se muestran los espectros obtenidos con polarizaciones de la superficie de 4, 5, 6 y 7 voltios.

La escala horizontal da la energía del electrón dentro del analizador referida a la energía de Fermi, que en este caso es el potencial de Tierra:  $E_{electrón} = k(\Delta V_{An} + \Phi_{An})$ . La posición del umbral se tomó como el valor a mitad de altura. En la tabla 5.1 se muestran los valores obtenidos con las distintas polarizaciones a las muestras de Au y Ag

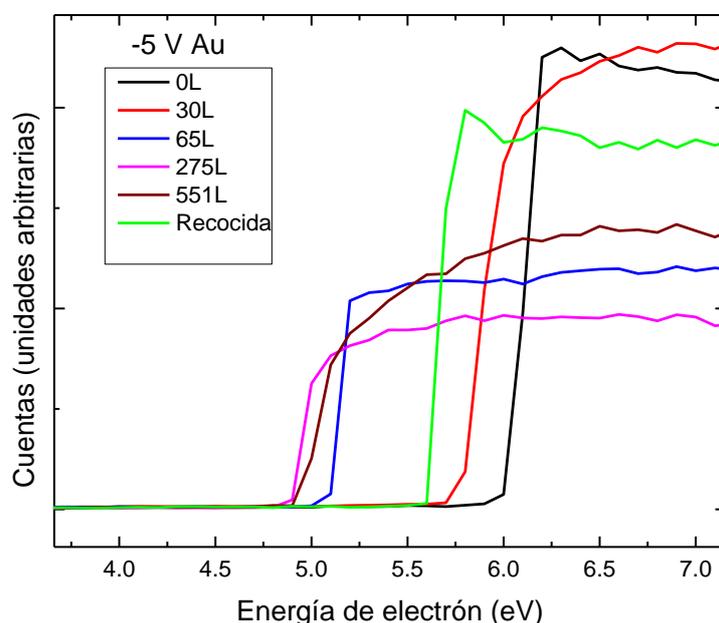
Vpol (eV)	Au	Ag	$\Delta V$
-4	5.09	4.60	0.49
-5	6.04	5.50	0.54
-6	7.08	6.53	0.55
-7	8.05	7.52	0.53

**Tabla 5.1:** Valores de la energía correspondiente al umbral de emisión medidos para diferentes polarizaciones en las muestras de Au y Ag.

Un resultado importante es que la diferencia entre las muestras de Au y Ag es 0.53 eV, lo cual está en buena correspondencia con la diferencia (0.55 eV) reportada [84, 86]. Esto nos asegura que la calibración en energía del analizador es correcta y está dentro de los valores esperados. El hecho que los umbrales para Ag se midan aproximadamente al potencial de la pila aplicado indica que los valores de función trabajo del analizador y de Ag son similares.

### 5.4.2. Evolución con la exposición

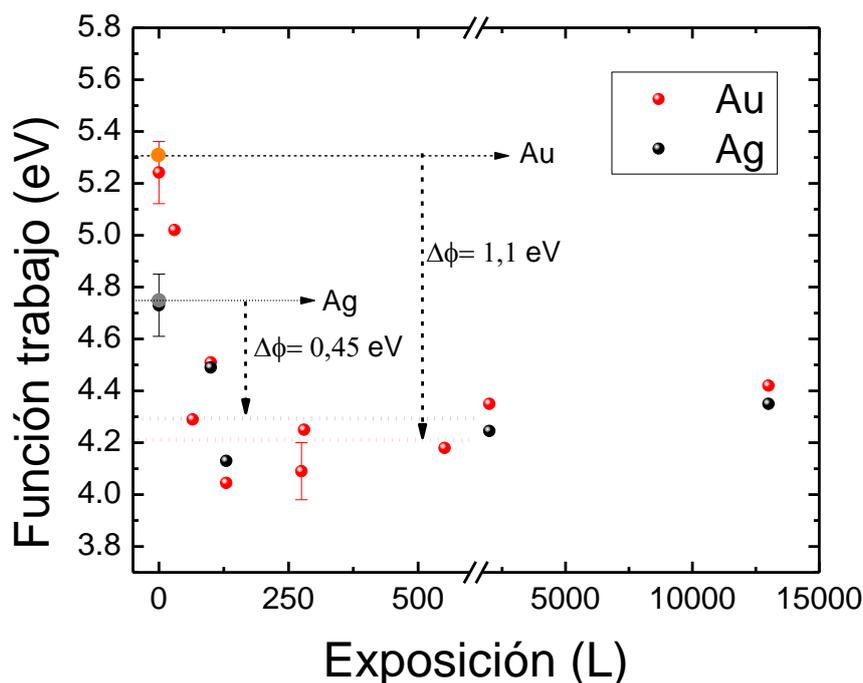
Después de realizar mediciones con las superficies limpias se repitió el procedimiento colocando diferentes dosis de BDMT, de manera simultánea a los sustratos de Au y Ag. También se realizaron recocidos y procesos de limpieza de la muestra consecutivos para verificar que la exposición de BDMT no generaba cambios en la función trabajo del analizador, o que al menos luego de la primera exposición ésta permanecía aproximadamente constante. La figura 5.8 muestra los resultados obtenidos de la evolución del borde de emisión electrónica con la exposición de la superficie de Au a los vapores de BDMT.



**Figura 5.8:** Espectros en la zona del umbral de emisión electrónica medido con electrones de 2 keV y polarizando la muestra de Au con -5V. Se muestran resultados para la superficie limpia y luego de varias exposiciones de BDMT.

Puede observarse como el valor inicial al cual comienza la emisión secundaria disminuye con cada exposición de BDMT sobre la superficie, hasta llegar a un valor de saturación, más allá del cual no se producen cambios. Se muestra también el efecto del recocido de la superficie con BDMT a 773 K. Como se mencionó anteriormente, este recocido genera una superficie con trazas de S que afectan el valor de la función trabajo, bajando el mismo respecto del valor correspondiente a la superficie pura. En la figura 5.9 se presentan todas las mediciones realizadas en función de la exposición tanto para los sustratos de Au como de Ag. Como referencia se tomó el valor de tablas de la función trabajo de Au igual a 5.30 eV y 4.75 eV en Ag

La tendencia del comportamiento de la función trabajo para los dos sustratos es similar, a medida que se deposita la capa de moléculas, la función trabajo decrece



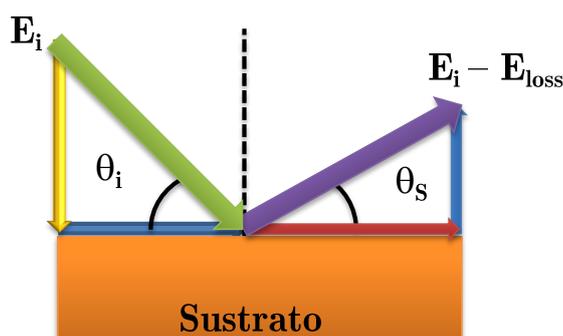
**Figura 5.9:** Valores de la función trabajo de las superficies de Au y Ag en función de la exposición (Langmuirs).

primero rápidamente, alcanzando un mínimo para exposiciones del orden de 120 L. Posteriormente crece levemente y se estabiliza al valor cercano a 4.4 eV. El cambio en la función trabajo de la superficie después de la adsorción de moléculas es de alrededor de 1.1 eV para el sustrato de Au y de 0.45 eV para el sustrato de Ag. Es notable que aunque la simetría encontrada mediante LEED para ambas superficies con BDMT es diferente, el valor de la función trabajo final resulta muy similar. Esto sugiere que la función trabajo en ambos sistemas está dominada por la capa molecular, con poca contribución del sustrato, aún para esta capa diluida (fase acostada). En la sección final de este capítulo se discuten los valores obtenidos en función de cálculos DFT.

## 5.5. Modificación de la excitación electrónica del sustrato por la adsorción de BDMT a baja dosis.

Esta sección está dedicada a presentar los resultados de las mediciones EELS de Au y Ag antes y después de adsorber BDMT. Las mediciones se realizaron según el procedimiento descrito en la sección 2.5.2 después de preparar la muestra. Por las condiciones experimentales el monocromador de electrones está fijo y el ángulo de incidencia se controla con la variación del ángulo polar de la muestra; para todas las

mediciones presentadas en esta sección el ángulo de incidencia fue de  $25^\circ$ . Una vez fijada la geometría de colisión, se realiza la medición del espectro de pérdida de energía de los electrones reflejados a distintos ángulos de observación, dejando la energía incidente fija. El interés en este tema proviene de varios aspectos, por un lado interesa ver cómo se modifica el espectro de pérdida ante la presencia de moléculas adsorbidas ya que la posición del pico de pérdida está relacionada con el apantallamiento que ejercen los electrones  $d$ . Este apantallamiento podría cambiar ante la adsorción, de manera que la medición del espectro de pérdida en función del recubrimiento podría dar información sobre el rol de los electrones  $d$  en la adsorción. En este aspecto se discuten a los trabajos previos de Rocca y Park [4, 5] en superficies puras y con monocapas de tioles. La otra motivación proviene de la óptica. Es conocido que se produce un fuerte aumento de las señales Raman cuando se sintoniza la longitud de onda para excitación Raman con la frecuencia del plasmón, de manera que resultaría interesante poder controlar en forma continua la frecuencia del plasmón mediante la adsorción de moléculas. Este último punto se discute en otro trabajo reciente de Feng [87]. En estos trabajos no queda claro si los cambios en la respuesta de la superficie son debidos a la molécula completa o si se deben al enlace S-sustrato exclusivamente. Para ello en esta sección se comparan los resultados obtenidos adsorbiendo tioles y S puro. Por último, la determinación de la relación de dispersión del plasmón tanto en los sustratos puros como con átomos y moléculas adsorbidas representa un desafío interesante para probar el funcionamiento del equipo de EELS construido, ya que se debe trabajar a energías bajas, con alta resolución y los cambios a observar son en general pequeños.



**Figura 5.10:** Esquema de colisión para el experimento de EELS.

La figura 5.10 muestra el esquema de colisión en un experimento de EELS, la energía de salida de los electrones está relacionada con la energía incidente y la energía pérdida en la excitación de la superficie. Las excitaciones de superficie están relacionadas con el momento paralelo transferido a la superficie. El momento y la energía de los electrones se relacionan con la ecuación 5.1

$$P = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (5.1)$$

El momento transferido  $q$  en la dirección paralela a la superficie se obtiene de la conservación de energía y momento (ecuación 5.2) [4]

$$q_{\parallel} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} (\sin \theta_i - \sqrt{\frac{1 - E_{Loss}}{E_i}} \sin \theta_s) \quad (5.2)$$

Donde  $q_{\parallel}$  es el momento transferido a la superficie,  $E_i$  es la energía incidente,  $E_{loss}$  es la energía correspondiente a la pérdida y  $\theta_i$  y  $\theta_s$ , son los ángulos de incidencia y salida respectivamente.

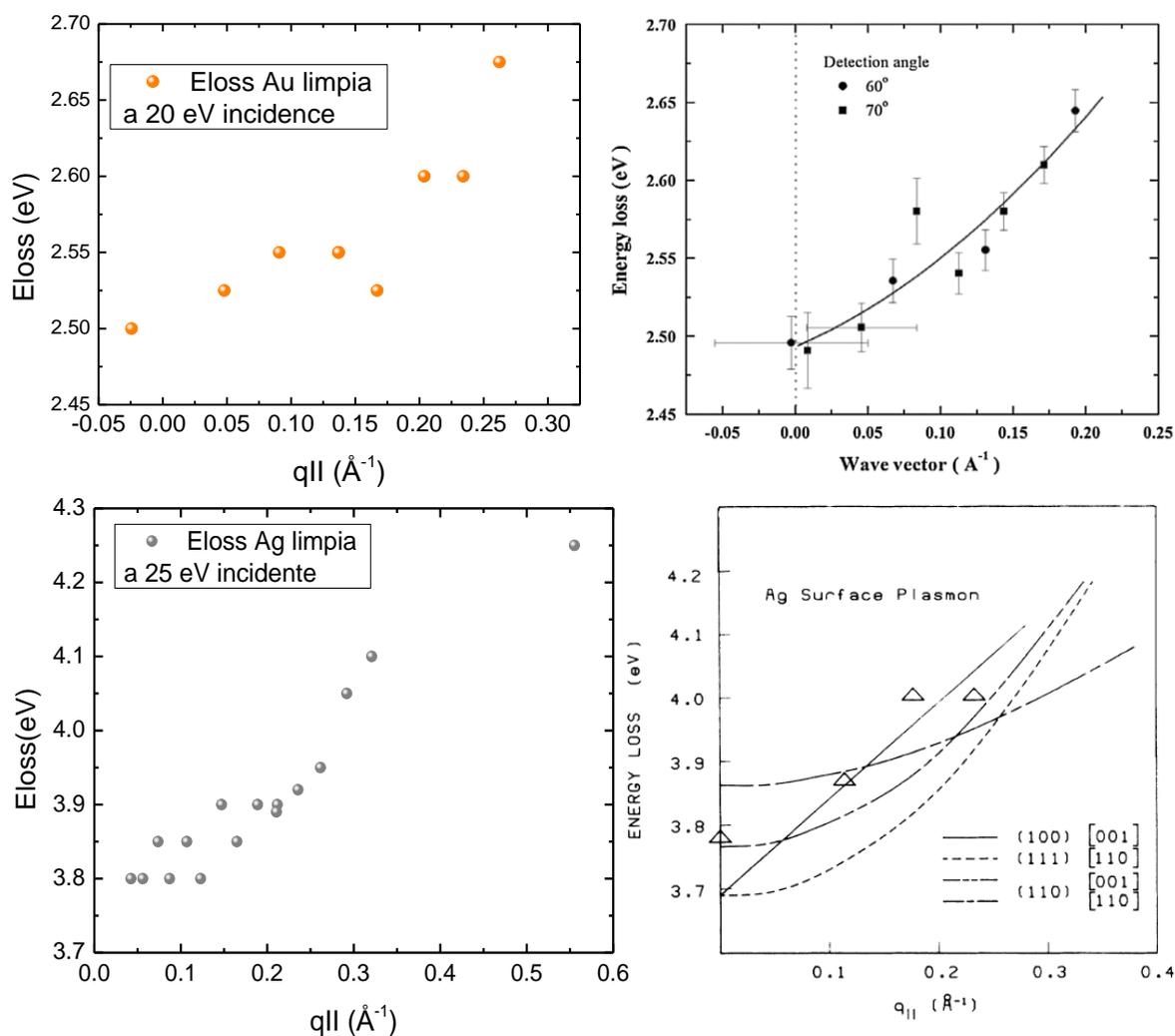
Primero, para verificar el funcionamiento del sistema y en particular la calibración en energía del analizador, se tomaron espectros EELS de sustratos limpios de Au y Ag, y a partir de ellos se obtuvo la curva de dispersión del plasmón. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los reportados previamente por Sun Jin Park [5] en Au y por M. Rocca [4] en Ag, verificándose así el correcto funcionamiento del sistema de EELS. En la figura 5.11 se presentan las curvas de dispersión de plasmones de superficie para las muestras limpias de Au (panel de la derecha) y Ag (panel de la izquierda) y se comparan las mismas con las reportadas en los trabajos de referencia. La posición de la pérdida se establece tomando el valor del máximo del pico de pérdida.

Una vez caracterizadas las superficies limpias se procedió a depositar BDMT. En cada sustrato (Au y Ag), luego de comprobar la preparación de la muestra se expuso la superficie a los vapores de BDMT, posteriormente se midió el espectro EELS a 25 eV de energía incidente para cada sustrato en función del ángulo de observación. Los espectros medidos son presentados a continuación en la figura 5.12

En los espectros mostrados en la figura 5.12 puede verse que el comportamiento en Au y en Ag difieren apreciablemente después de depositar la molécula, la estructura que atribuimos al plasmón característico de cada superficie se ha modificado de acuerdo al siguiente esquema:

1. En la superficie de Au, el plasmón de superficie se corre muy poco, de 22.24 eV a 22.29 eV.
2. En la muestra de Ag, el plasmón se corre apreciablemente, de 21.29 eV a 21.85 eV.
3. Aparecen nuevas estructuras en 18.30 eV para Au y en 18.50 eV para Ag.

De acuerdo a los corrimientos observados, el efecto de adsorber la molécula genera cambios más fuertes en Ag que en Au. Otro hecho interesante mostrado en el panel de la izquierda de la figura 5.12 es que no importa desde qué ángulo se observe el espectro EELS, la posición de la pérdida en Au no se modifica. (figura 5.13), es decir la relación de dispersión tiende a ser constante dentro del rango de ángulos de observación

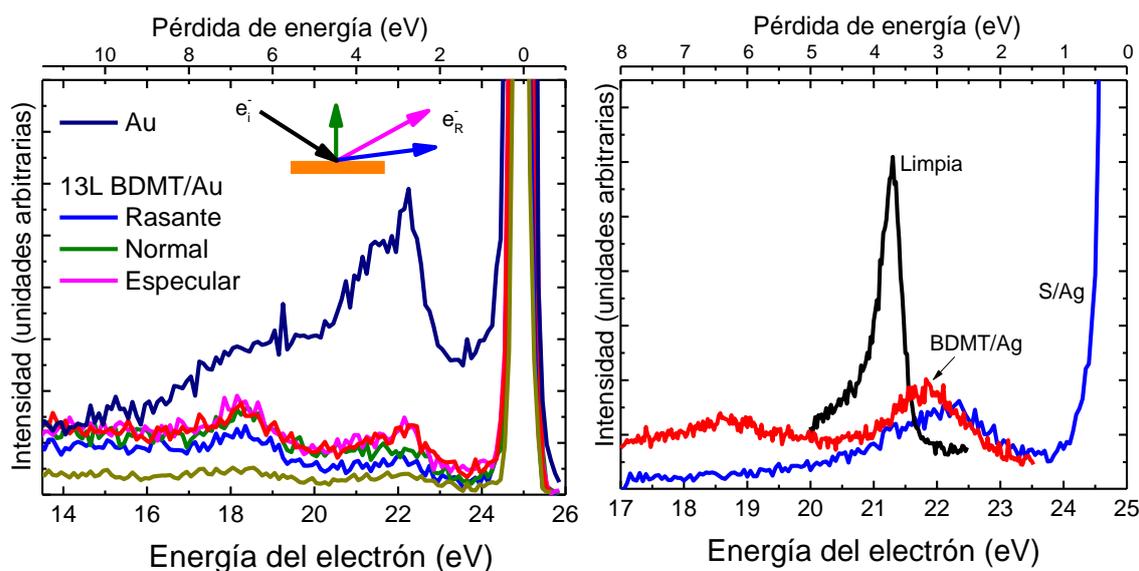


**Figura 5.11:** Relación de dispersión obtenida para pérdidas de energía medidas en superficies de Au y Ag limpias. Comparación con las relaciones de dispersión reportadas [4, 5].

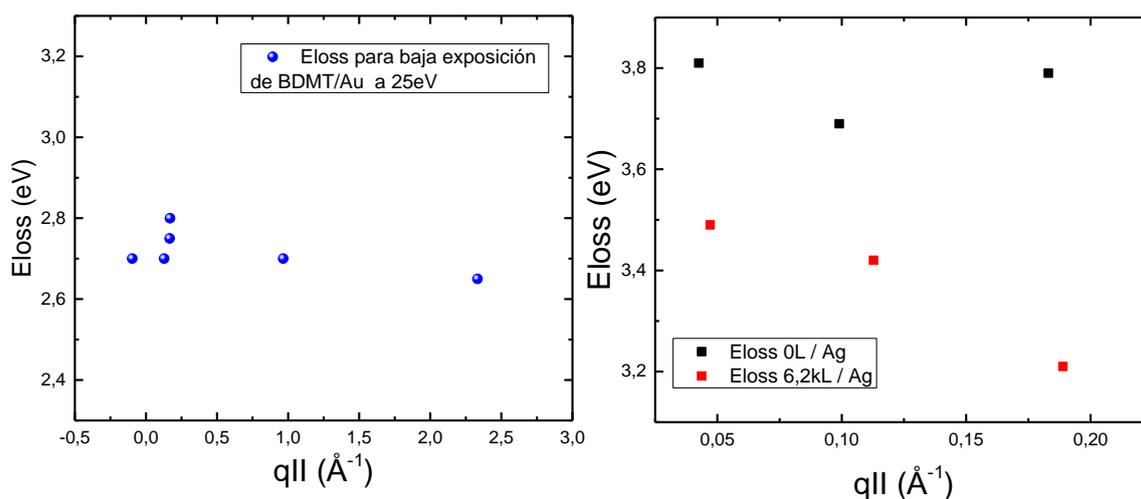
utilizado (5 a 90 grados). En Ag sin embargo, para ángulos rasantes se aprecian cambios más marcados.

Para ver si los efectos observados se deben al S solamente, se decidió medir las pérdidas al depositar S puro sobre ambas superficie. A continuación se presentan las mediciones EELS a una geometría de colisión fija, es decir se sintonizó el analizador de electrones a un ángulo fijo ( $25^\circ$ ) y se observó el espectro de pérdida en la dirección especular del haz de electrones. Después se realizaron diferentes exposiciones simultáneas en cada sustrato y se compararon los espectros (figura 5.14).

Vemos en la figura 5.14 que la adsorción de S puro sobre la muestra modifica el espectro de pérdida de manera diferente en Au y en Ag. El aumento del recubrimiento de S en Au afecta poco al pico del plasmón de superficie, éste se desplaza muy poco a energías algo menores, y este comportamiento se mantiene en todo el rango de exposición. Este comportamiento es similar al observado para BDMT sobre Au. En Ag

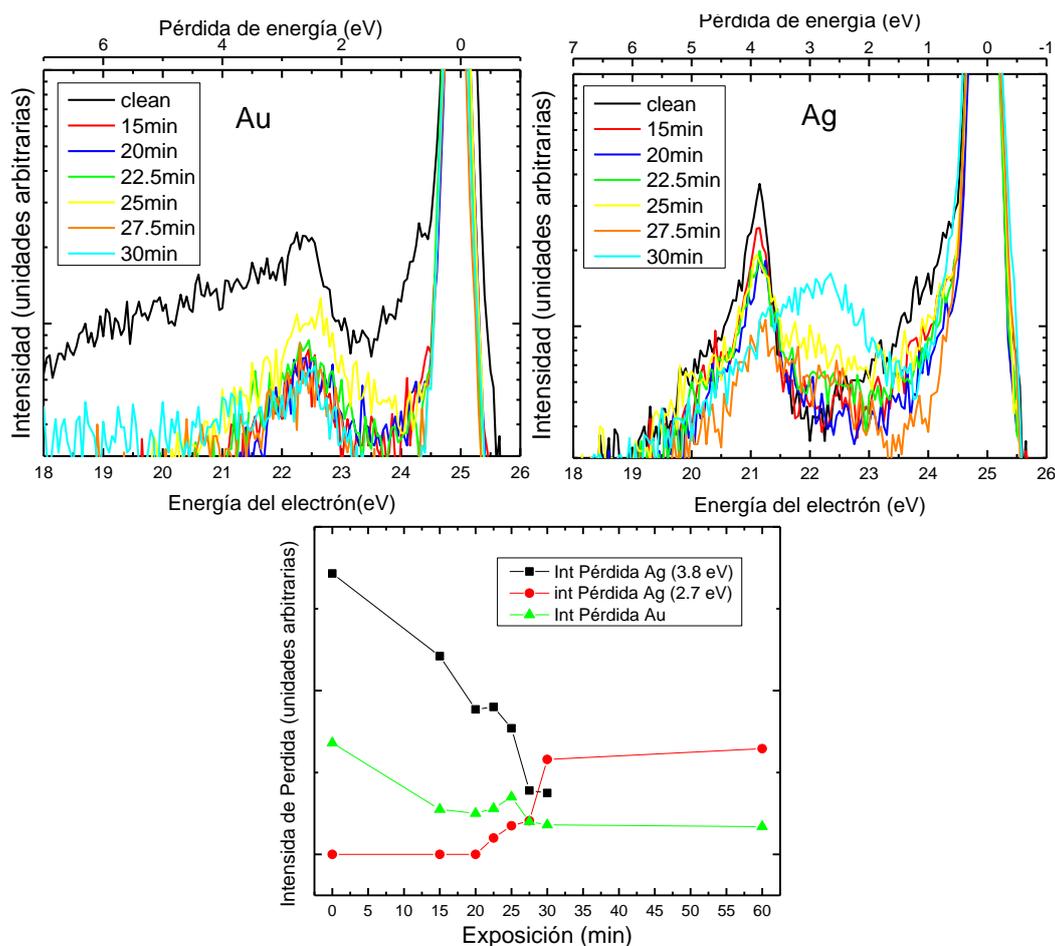


**Figura 5.12:** Espectros EELS para muestras de Au y Ag cubiertas con la fase acostada de BDMT.



**Figura 5.13:** Relación de dispersión medida para la pérdida de energía cercana a 2.5 eV en Au y a 3.8 eV en Ag (para las superficies limpias) y con un recubrimiento de BDMT correspondiente a la fase acostada.

el plasmón de superficie inicialmente disminuye en intensidad con cada exposición, y luego aparece una nueva pérdida alrededor de 2.7 eV, casualmente muy similar a la energía que en Au. Cuando se supera el recubrimiento de 0.3 ML en Ag, el espectro de pérdida está completamente dominado por esta nueva estructura. Este hecho está acompañado de una transición del patrón LEED de la denominada fase compleja de bajo recubrimiento (Por Woodruff [81]) a la fase de alto recubrimiento en la cual se forma la aleación de sulfuro de plata. Esta constancia del comportamiento en Au en todo el rango de exposiciones y la existencia de dos comportamientos bien marcados en Ag favorecería la idea que en Au no se forma una aleación mientras que en Ag sí. Este, en particular, es un punto muy debatido actualmente [81, 82, 88]. El hecho que



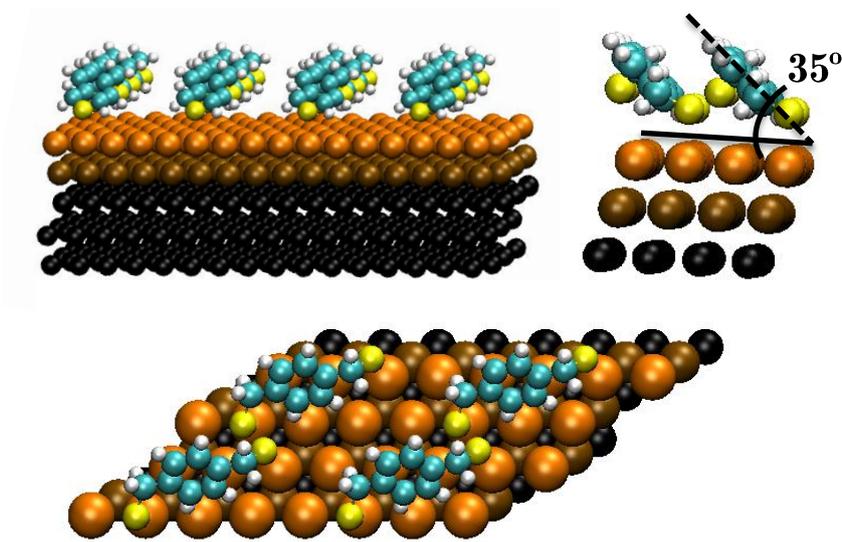
**Figura 5.14:** Espectros EELS de S/Au y S/Ag en función de la exposición. Intensidad de los picos de pérdida para ambos sustratos en función de la exposición.

los espectros de pérdida para S/metales y para BDMT/metales sean similares confirma que la interacción S-metal es la que domina la respuesta de la superficie. Por otra parte el pico de pérdida que aparece cerca de 6.7 eV no fue observado en las mediciones realizadas con S puro. Este pico está relacionado con la presencia de los anillos aromáticos de la molécula cerca a la superficie, aportando otro modo de excitación al espectro. Este modo fue reportado por Wolkow [89] como un modo característico de la adsorción de benceno sobre Ag.

## 5.6. Cálculos DFT

Esta sección está dedicada a presentar algunos resultados preliminares obtenidos por M.L. Martiarena utilizando la teoría de la funcional densidad (DFT). Los cálculos se llevaron a cabo utilizando el programa de simulación VASP con un enfoque de celdas en bloque. El cálculo fue realizado teniendo en cuenta la interacción de la molécula con el sustrato y las fuerzas de Van der Wals entre ellas mismas y con el sustrato. La figura 5.15 describe gráficamente una de las celdas simuladas de BDMT sobre Au, para una

fase de bajo cubrimiento como la obtenida con LEED ( $\sqrt{7} \times 8$ ).

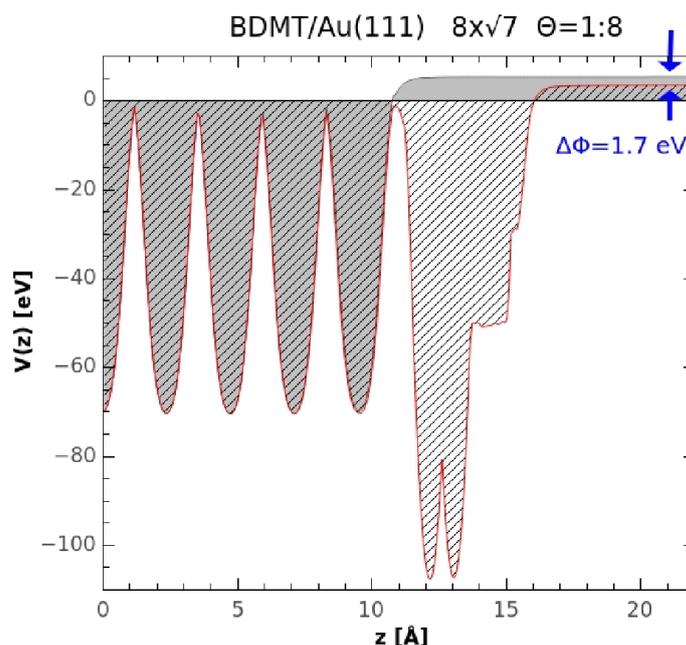


**Figura 5.15:** Descripción gráfica de una de las celdas simuladas con cálculos DFT.

El primer resultado interesante es que la geometría de adsorción obtenida, que se muestra en la figura 5.15 es compatible con los datos experimentales de las diferentes técnicas. La molécula está adsorbida con los dos átomos de S ligados al sustrato, la cantidad de moléculas por celda es compatible con las mediciones Auger y los ángulos que tienen las moléculas respecto del sustrato ( $35^\circ$ ) son cercanos a los reportados por Pasquali y colaboradores [63].

Una vez que la simulación considera que el sistema molécula-sustrato está estable, es posible realizar diferentes tipos de cálculos que permiten corroborar (o no) la geometría de adsorción propuesta. Uno de ellos es estimar la función trabajo tanto del sustrato puro como con la molécula depositada. Los cálculos del potencial en función de la distancia dados por la simulación se presentan en la figura 5.16, donde también se indica el valor estimado para el cambio en la función trabajo para Au.

El valor del cambio en la función trabajo obtenido por DFT para la configuración propuesta es 1.7 eV, que se aleja del experimental (1.1 eV). Esta diferencia indica que se deben seguir probando con DFT otras geometrías de adsorción que también minimicen la energía, a fin de ver si se obtienen resultados más cercanos para la variación de la función trabajo. También debe repetirse el cálculo para Ag, donde el orden molecular determinado parece tener más largo alcance que en Au. Estos trabajos representan una gran exigencia de cálculo y están actualmente en marcha.



**Figura 5.16:** Potenciales en función de la distancia normal a la superficie calculados por DFT para la superficie de Au antes y después de depositar una fase de bajo cubrimiento de BDMT

## 5.7. Conclusión del capítulo

La muy alta sensibilidad a la última capa atómica de TOF-DRS, que resulta de gran ventaja para estudiar la interface con el vacío, impide obtener información sobre las especies químicas sub-superficiales, en particular el S que juega el papel más relevante en la adsorción de BDMT. La espectroscopía Auger, más sensible a capas menos superficiales muestra que las especies químicas involucradas en el sistema tales como C y S están presentes en esta fase de bajo cubrimiento y su evolución con la exposición está de acuerdo con la cinética de crecimiento obtenida con TOF-DRS en el capítulo 4.

Por medio de LEED se comprobó que existe un orden de largo alcance característico de cada sustrato analizado. Se identificaron los patrones de difracción con ayuda del programa LEEDpat, el cual coincide con las celdas  $(\frac{3}{2}\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ ,  $(3\sqrt{3}x3\sqrt{3})R30^\circ$ ,  $(2\sqrt{7}x2\sqrt{7})R30^\circ$  y  $(\sqrt{7}x2\sqrt{7})R30^\circ$  en Ag y  $\sqrt{7}x8$  y  $3x9$  en Au. Para Ag la fase de bajo cubrimiento está mucho mejor definida que en Au. Esto es consistente con lo observado en TOF-DRS donde la evolución de la cinética de adsorción con la exposición en Ag tiene etapas más marcadas que en Au, y donde se observa una clara variación en la forma de los picos de C con el ángulo acimutal. Para Au se sugiere que debe existir una fase mixta donde parte de las moléculas están acostadas y parte están en fase SAM.

Se midió el corrimiento de la función trabajo en ambos sistemas: 1.1 eV en BDMT/Au y 0.45 eV en BDMT/Ag, lo que supone información valiosa para la realización de cálculos teóricos mediante DFT. Las estimaciones preliminares con DFT están cualitativa-

mente en acuerdo, se corren en la misma dirección (que es contraria a la que se obtiene al adsorber S puro) pero cuantitativamente dan un corrimiento mayor, del orden de 1.7 eV.

Se midieron las energías de pérdida de los plasmones de superficie antes y después de adsorber las moléculas y también para S puro depositado sobre ambas superficies. Estos estudios son importantes en espectroscopía Raman donde se puede incrementar la sensibilidad de dicha técnica cambiando las propiedades electrónicas de la superficie al modificar la energía de los plasmones de superficie. Primero se midieron las dispersiones de los plasmones de superficie de Au y Ag puras, las cuales están de acuerdo con mediciones realizadas por Rocca y Park [4, 5], lo que permitió verificar el correcto funcionamiento del equipo de EELS. Después de depositar BDMT se encontraron comportamientos diferentes en Ag y en Au. La energía del plasmón en Au cambia muy poco (menos de 0.1 eV) al adsorber BDMT, mientras que en Ag aparece una nueva estructura corrida en 0.6 eV. Este comportamiento es similar al medido para S puro sobre ambas superficies. Finalmente, se observó el surgimiento de otro plasmón cercano a 6.8 eV, que no se ve con S puro y que está relacionado con excitaciones del anillo aromático presente en la molécula.



# Capítulo 6

## Implementación de la Técnica GIFAD: primeras mediciones

*“El desarrollo del hombre depende fundamentalmente de la invención. Es el producto más importante de su cerebro creativo. Su objetivo final es el dominio completo de la mente sobre el mundo material y el aprovechamiento de las fuerzas de la naturaleza a favor de las necesidades humanas.”*

— Nikola Tesla

### 6.1. Resumen

La técnica GIFAD fue descubierta recientemente [7, 66] y se espera que cobre importancia dentro de las técnicas de análisis de superficies. Con otras técnicas de difracción tales como GISAXS y RHEED se puede extraer información similar, sin embargo GISAXS tiene lugar solo en sincrotrones. RHEED es más usada para estudiar el crecimiento epitaxial de capas atómicas, pero la información que se obtiene de los experimentos usualmente proviene no solo de las capas más superficiales sino también de las capas más internas, aun así es comúnmente usada en los equipos de crecimiento epitaxial o MBE. GIFAD posee algunas ventajas frente a dichas técnicas en estos aspectos, pues su implementación es órdenes de magnitud menos costosa que un sincrotrón, y la información obtenida proviene de la última capa.

En este capítulo se describen las características más importantes de la técnica GIFAD y se presentan los primeros resultados obtenidos sobre una muestra modelo LiF(100). Se inicia el capítulo con una breve introducción sobre el estado actual del tema. Luego se discute por qué se elige la superficie LiF(100) como superficie modelo para verificar el funcionamiento de la técnica. A continuación se discuten los reque-

rimientos más importantes para la técnica tales como las características del haz de iones, el rango de energía más conveniente y los proyectiles más usados. Después se muestran resultados obtenidos en Bariloche y en Orsay y se muestra a partir de ellos cómo obtener información cristalográfica del sistema en estudio y sobre el potencial de superficie a partir de un análisis simplificado de la distribución de las intensidades de los haces difractados.

## 6.2. Historia de la técnica

La difracción de átomos de He térmicos (con energías por debajo de 100 meV) en superficies se descubrió en un trabajo pionero de Stern y colaboradores en 1930 [90]. Este trabajo tuvo un impacto histórico importante tanto para afirmar los conceptos de la mecánica cuántica del momento como por la aplicación que surgiría décadas después del estudio de superficies, gracias al avance de nuevas fuentes de haces de átomos y moléculas y de los sistemas de ultra alto vacío. Dado que la longitud de onda de Broglie asociada a los átomos térmicos es del mismo orden de magnitud que el parámetro de red de las superficies cristalinas, es posible observar efectos de difracción que dominan la dispersión de los átomos térmicos; del análisis de estos patrones de difracción surge entonces una poderosa herramienta para estudiar la cristalografía de superficies (HAS). La técnica de difracción de átomos se desarrolló casi en paralelo con la difracción de electrones [91], aunque esta última fue mucho más popular por la mayor simplicidad del equipamiento. Las técnicas HAS y LEED dan información complementaria, los patrones de difracción de LEED contienen información que proviene de varias capas atómicas mientras que HAS sólo es sensible a la estructura electrónica de la capa más externa. Recientemente, en el año 2007 dos grupos trabajando por separado anunciaron la observación de la difracción cuántica en un rango de energías mucho más altas que las energías térmicas, para haces de átomos de He a energías del orden de los keVs incidiendo en forma rasante sobre superficies extremadamente planas. Este hecho es bastante sorprendente porque la longitud de onda asociada es tres órdenes de magnitud menor que el parámetro de red y se esperaba que las excitaciones electrónicas o la transferencia de momento impidieran detectar los efectos de difracción a estas energías. La observación clara de estos fenómenos en distintas condiciones experimentales está sentando las bases para el desarrollo de la nueva técnica de difracción de átomos rápidos en superficies denominada GIFAD [7, 66].

Dado que se trabaja con un haz de átomos neutros que interactúa suavemente con una superficie muy plana no se genera acumulación de carga macroscópica apreciable en la superficie y el experimento puede ser realizado con distintas superficies, ya sean aislantes, conductoras o semiconductoras. Dado su extrema sensibilidad a la última capa y que una fuente de átomos a energías de los keV es mucho más fácil de implementar

que una fuente de haz térmico, GIFAD podría ocupar un lugar importante como técnica de análisis cristalográfico en sistemas de crecimiento epitaxial (MBE). Con respecto a REED, que es la técnica más usada en estos sistemas, GIFAD tiene la ventaja de presentar una sensibilidad a la última capa mucho mayor, con un grado de complejidad experimental equivalente, y ciertamente mucho menor al de otras técnicas como HAS o GISAXS que requiere del uso de fuentes de sincrotrón. De esta manera, un campo particularmente atractivo para aplicar la técnica es en los sistemas de seguimiento en tiempo real en el crecimiento epitaxial de materiales complejos (semiconductores capas, óxidos, materiales orgánicos, etc).

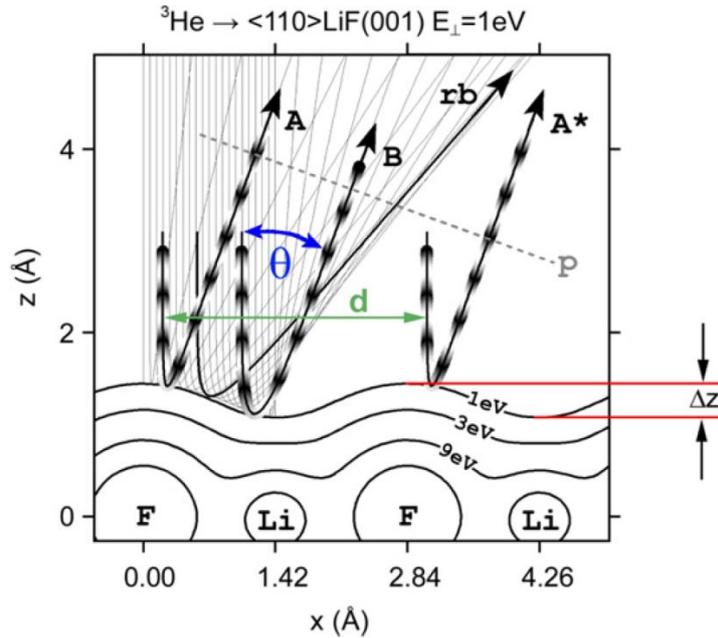
### 6.2.1. Superficie modelo para GIFAD: LiF(100)

El LiF es una sal de roca inorgánica, capaz de transmitir la radiación UV con alta eficiencia, que además es usada comúnmente en dosímetros termoluminiscentes para medir radiaciones ionizantes. Es un conductor iónico después de los 530 K y posee una temperatura de Debye alta (645K). La cara (100) es la superficie de clivaje, no se reconstruye aunque tiene una relajación muy pequeña, y normalmente presenta terrazas atómicamente planas y muy grandes (de centenas o miles de Å sin defectos). Se suma a estas características el hecho de ser muy poco reactiva, pudiendo permanecer en UHV libre de contaminantes por varios días. La característica más importante para GIFAD es que debido al carácter iónico la corrugación del potencial de superficie es grande lo cual genera efectos de difracción claramente visibles en la región de reflexión especular del haz. Tal como ocurre en LEED, la temperatura de Debye alta permite extender el rango de observación de los efectos de difracción.

## 6.3. Coherencia del haz incidente

Como en todos los experimentos de difracción, la coherencia del haz incidente es uno de los parámetros importantes del cual depende la calidad del patrón de difracción. En este caso, los factores que más influyen son la dispersión angular, que genera una componente del haz perpendicular a la dirección de movimiento, y la dispersión en energía del haz (monocromaticidad). Esta segunda componente depende del diseño de la fuente de iones y se puede optimizar un poco variando la presión de gas en la fuente, ubicando el filamento generador de electrones cerca de la apertura y disminuyendo el diámetro de ésta. Sin embargo esta optimización reduce la intensidad del haz disponible, con lo cual se debe establecer un compromiso. La dispersión angular se mejora colocando ranuras de colimación del haz luego de la etapa de neutralización. Típicamente las ranuras deben estar en el orden de los 100 micrones o menos.

Para una descripción más cuantitativa podemos suponer que el haz es perfectamente



**Figura 6.1:** Esquema de los planos equipotenciales en la superficie LiF(100) y proyección de algunas trayectorias en un plano normal a la superficie [1]

monocromático y que la longitud de coherencia  $L_c$  está dada sólo por la dispersión angular  $\alpha$ , según la expresión 6.1

$$L_c = \frac{\lambda_i}{\alpha} \quad (6.1)$$

donde

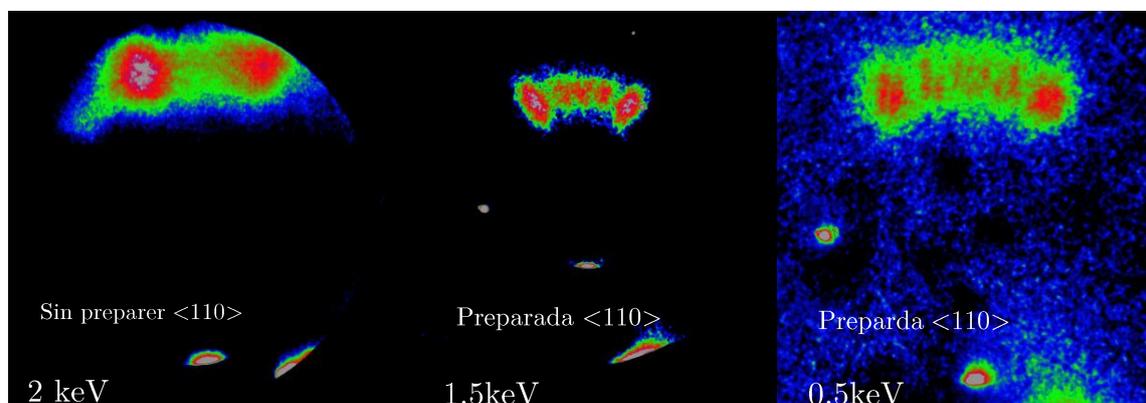
$$\lambda_i = \frac{2\pi}{K_i}$$

y

$$K_i = \sqrt{2mE_i}$$

Para LiF, la distancia entre cadenas de átomos de F es 2.84 Å (para incidencia a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$ ). Si la energía es 1 keV y sólo se pretende que la longitud de coherencia sea comparable con la separación entre cadenas bastará con una dispersión angular del orden de  $0,1^\circ$  (figura 6.1). En esta condición veremos efectos de canalización clásica. Hasta este punto los efectos de limpieza en la superficie, los defectos, los escalones y los efectos debidos a las vibraciones térmicas no tienen una influencia crítica en el experimento. Para poder pasar al régimen de difracción de Bragg es necesario reducir la divergencia angular por debajo de  $0,05^\circ$ , en esta condición la longitud de coherencia se extiende a varias cadenas interatómicas y comienzan a observarse los efectos cuánticos. Para este experimento la preparación de la superficie es mucho más crítica a fin de no destruir la coherencia del proceso de difracción, de la misma manera mayores vibraciones térmicas, o mecanismos de transferencia de

energía o de momento pueden producir que no se observen los patrones de difracción. En tal sentido, los aislantes y semiconductores son mejores candidatos para observar el fenómeno de difracción ya que la presencia del gap reduce los efectos de excitación electrónica.



**Figura 6.2:** Patrones medidos con GIFAD para una muestra poco preparada (imagen de la izquierda), para una muestra bien preparada pero haz incidente con demasiada divergencia (Panel central, arcoíris supernumerario) y difracción GIFAD (panel derecho)

Al reducir la energía del haz incidente se vuelve menos exigente la condición de difracción. Como ejemplo de estos efectos, en la figura 6.2 se muestran los patrones del experimento GIFAD en una muestra de LiF poco preparada (más rugosa, panel izquierdo), y el arcoíris supernumerario (panel central) obtenido a 1.5 keV. La figura muestra la evolución hacia la región de difracción, vemos que a 0.5 keV los picos supernumerarios se desdoblán en diferentes máximos.



**Figura 6.3:** Difracción de Átomos de He en LiF a 0.5 keV. Medición tomada en el Laboratorio de física de Superficies de Bariloche (izquierda). Medición tomada en París en el Laboratorio de Philippe Roncin.

La figura 6.3 muestra el efecto de reducir la divergencia del haz a cerca de  $0,03^\circ$ . La combinación de este parámetro con una preparación cuidadosa de la superficie mediante recocido prolongado, una energía total baja (0.5 keV) y un ángulo de incidencia menor

a  $0,9^\circ$ , hacen posible observar (Panel izquierdo) con claridad y por primera vez en Bariloche la difracción de átomos de  $^4\text{He}$  sobre LiF. En la misma figura se coloca (Panel derecho) la medición realizada en Orsay (uno de los 2 laboratorios pioneros) en condiciones similares. Ambas imágenes muestran el patrón de difracción característico de LiF (100) a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$ . Las características generales del patrón muestran el haz directo, y los máximos de difracción situados a lo largo de un círculo, este indica la condición de conservación de la energía total del proyectil.

El número de máximos está relacionado con la dirección cristalográfica del cristal y la energía total. En este caso la dirección es un canal abierto y por este motivo aparecen máximos múltiples a esta energía. La distancia entre los máximos está directamente relacionada con el parámetro de red de la muestra. A continuación se analiza la información cristalográfica que se puede obtener de los patrones de difracción.

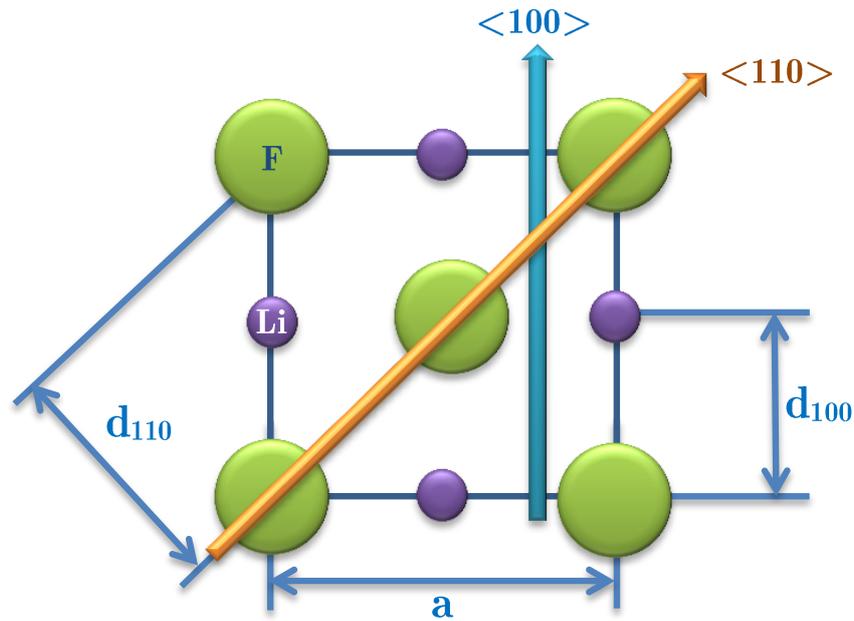
## 6.4. Cristalografía de la superficie

En GIFAD la información cristalográfica de la superficie se obtiene adquiriendo los patrones de difracción bajo diferentes condiciones experimentales: variando la energía del haz, el ángulo de incidencia polar y el acimutal. Las variaciones angulares son críticas, ya que todo el fenómeno se desarrolla en una región angular del orden del grado. La precisión requerida en el control de estos ángulos es superior a  $0,1^\circ$ . Las posiciones de los máximos de difracción están dadas por la ley de Bagg (ecuación 6.2).

$$d \sin \Psi = n\lambda \quad (6.2)$$

Donde  $d$  es la distancia entre máximos en la estructura electrónica en la dirección perpendicular a la del haz (que está relacionada con el parámetro de red del cristal (ver figura 6.4),  $\Psi$  es el ángulo de separación entre máximos y  $\lambda$  es la longitud de onda asociada a los proyectiles. Teniendo en cuenta que la longitud de onda depende de la energía total y la masa del proyectil, la resolución entre máximos se puede mejorar reduciendo la energía incidente o utilizando proyectiles más livianos. El He es un candidato ideal porque además de tener una masa baja es inerte y no afecta las condiciones de la superficie. El H atómico genera máximos más separados entre sí que el He pero puede generar cambios en la superficie y en la mayoría de las fuentes de iones produce un mayor desgaste de la misma (en particular del filamento) reduciendo su vida útil. La figura 6.4 muestra un esquema de la superficie LiF(100) y sus direcciones Principales.

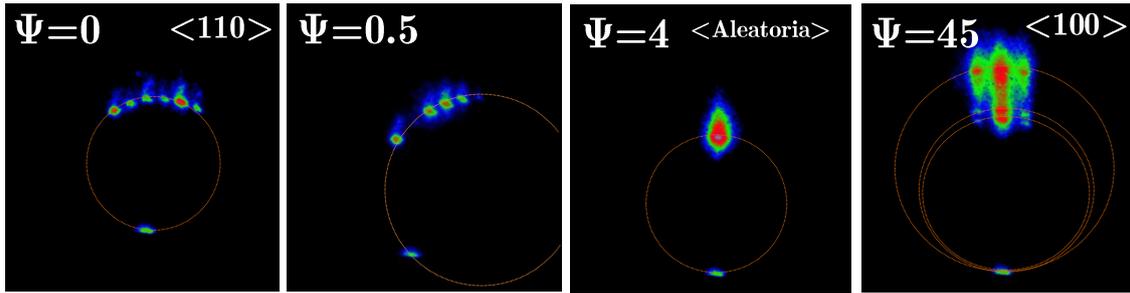
El LiF es un cristal FCC. Su parámetro de red  $a = 4.03 \text{ \AA}$ . La periodicidad vista por el haz en la dirección  $\langle 100 \rangle$  está relacionada con la distancia  $d_{100} = \frac{a}{2}$ . En la dirección  $\langle 110 \rangle$  esta distancia es ligeramente más grande  $d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}}$ . En la dirección con canales más separados podrán detectarse más máximos de difracción con distancias menores



**Figura 6.4:** Esquema de la superficie LiF(100) y sus direcciones principales,  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$ .

entre ellos, mientras que en la dirección más compacta, se observarán menos máximos y la distancia entre ellos será mayor. De esta manera se pueden identificar fácilmente las dos direcciones principales de la superficie del cristal. Cuando se observa fuera de las direcciones principales, aparecen efectos que dan información adicional:

1. Si se está fuera del canal pero a no más de un par de grados del mismo los proyectiles mantienen una dispersión coherente y se observan los máximos de difracción, pero los mismos se ubican en otras posiciones del círculo que define la conservación de energía (ver los dos paneles de la izquierda en la figura 6.5). La comparación con un modelo teórico de la dispersión da información sobre el potencial de la superficie, el cual puede ser mapeado desde diferentes direcciones. Con esta información se puede construir el potencial de la superficie en 3 dimensiones [11]
2. Cuando el ángulo de desalineación respecto del canal es mayor a varios grados (típicamente alrededor de  $4^\circ$  para He a 1 keV) el haz ve una superficie con una corrugación aleatoria que en promedio resulta plana y sólo se observa un punto de reflexión especular. El ancho de la distribución angular alrededor de la especular da información sobre los defectos de la superficie y sobre la temperatura de Debye en la superficie. La intensidad reflejada también se puede usar en experimentos de crecimiento epitaxial o de adsorción ya que la misma varía cíclicamente con cada monocapa formada tal como en RHEED. Los paneles de la derecha en la figura 6.5 muestran los difractogramas obtenidos para una dirección aleatoria y a lo largo del otro canal del LiF.



**Figura 6.5:** Variación del ángulo acimutal de la muestra. Direcciones cristalográficas del LiF. De izquierda a derecha, Dirección  $\langle 110 \rangle 0^\circ$ , desalineamiento del canal en  $0,5^\circ$ , dirección aleatoria del cristal a  $4^\circ$  y Dirección  $\langle 100 \rangle$  a  $45^\circ$ .

En la medición tomada a lo largo de la dirección  $\langle 100 \rangle$  se puede apreciar la contribución al difractograma de planos o dominios con ángulos ligeramente diferentes entre sí. Para nuestra medición es posible ver tres dominios cristalinos en la dirección  $\langle 100 \rangle$  en la misma imagen. Este comportamiento es típico en LiF a lo largo de esta dirección, y es producto del clivado de la superficie. La identificación de este tipo de defectos cobra particular importancia en la caracterización de muestras semiconductoras realizadas en equipos de MBE.

#### 6.4.1. Distancia entre máximos y su relación con el parámetro de red

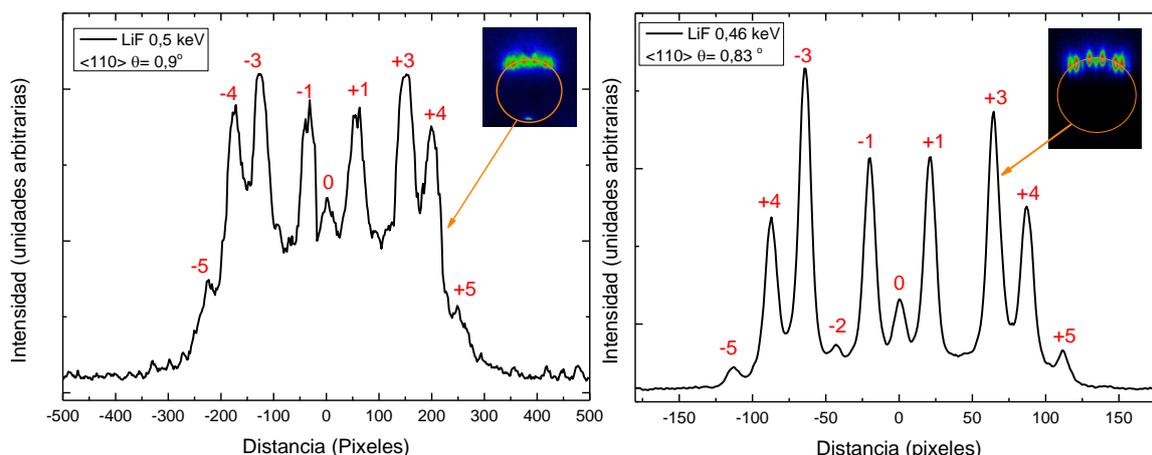
A partir de la información obtenida con los difractogramas es posible medir el parámetro de red de la superficie. Para extraer esta información se toma la distancia entre los máximos realizando un perfil de intensidad. Dos perfiles típicos obtenidos en Bariloche y en Orsay se muestran en la figura 6.6, los mismos corresponden a los difractogramas mostrados en la figura 6.3.

La distancia entre los átomos de canales adyacentes, que son responsables de la difracción, está relacionada con la distancia medida sobre la pantalla y la energía incidente mediante la ecuación 6.3.

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\frac{C}{L} d_{hkl}^{Píxeles} \sqrt{2mE_T}} \quad (6.3)$$

Donde  $d_{hkl}$  es la distancia entre máximos en la dirección  $\langle hkl \rangle$ , en este caso  $hkl$  corresponden a la dirección perpendicular al plano de dispersión,  $C$  es la constante de calibración entre la distancia medida en píxeles y en mm,  $L$  es la distancia desde la muestra hasta la pantalla,  $m$  es la masa del proyectil y  $E_T$  es la energía total de los proyectiles.

Realizando las operaciones correspondientes con  $L = 470$  mm,  $E = 500$  eV, y  $C$  calculada como el diámetro de la pantalla ( $\frac{45\text{mm}}{\#\text{depíxeles}}$ ) en la foto dada, dan como resultado



**Figura 6.6:** Perfiles de intensidad a lo largo de la circunferencia ilustrada. Indexación de los órdenes de difracción que aparecen en el patrón de difracción. (Izquierda) patrón medido en Bariloche, (derecha) patrón medido en París.

que el parámetro del LiF medido en la dirección  $\langle 110 \rangle a = \sqrt{2}d_{hkl}$  es  $4.38 \text{ \AA}$  y  $4.25 \text{ \AA}$ , con los patrones medidos en Bariloche y París respectivamente. Además de información cristalográfica, de los patrones de difracción también se puede obtener información acerca de la interacción del proyectil con la superficie. Esta se obtiene del análisis de la variación de la intensidad de los máximos de difracción con la energía asociada al movimiento perpendicular a la superficie.

## 6.5. La intensidad de los patrones y su relación con el potencial de la superficie

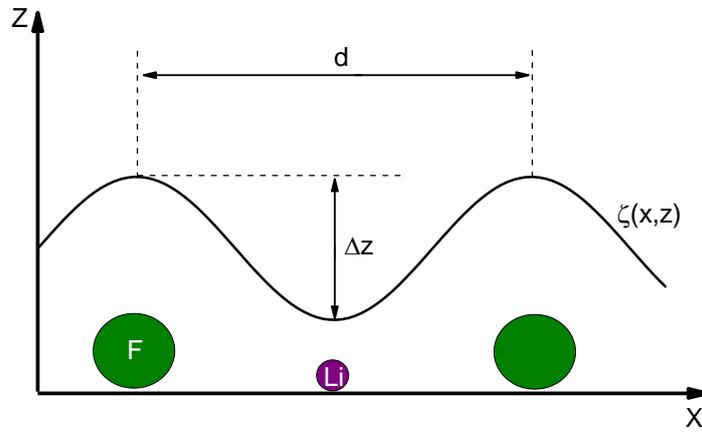
El modelo semi-clásico de “*Hard Wall*” usado en (TEAS) [7] es una herramienta teórica simplificada que permite describir las variaciones de la intensidad de los máximos con la energía asociada al movimiento perpendicular a la superficie. La comparación cálculo-experimento además permite obtener información del potencial de superficie. A continuación se realiza una descripción del método aplicado a la superficie de LiF.

### 6.5.1. El modelo de “*Hard Wall*”

Este modelo semi-clásico contiene información relacionada con la dispersión de los proyectiles y el potencial de superficie. En esta simplificación el proyectil es dispersado por una barrera infinita cuya ubicación depende de las coordenadas  $x$  y  $z$  siendo  $x$  la coordenada perpendicular al plano de dispersión especular y  $z$  la normal a la superficie. La función  $\zeta(x, z)$ , llamada función de corrugación, indica la posición de la barrera de potencial.

Es importante tener en cuenta que el movimiento paralelo a la superficie es rápido

y se asocia a una energía que es igual a la incidente. Por otro lado el proyectil se acerca y se aleja de la superficie mucho más lentamente, con una velocidad  $V_{\perp} = V_i \sin \theta$ , con  $\theta$  del orden de  $1^\circ$ . A esta velocidad normal se puede asociar una energía (que por abuso de lenguaje llamaremos energía perpendicular)  $E_{i\perp} = E_0 \sin^2 \theta$ . El potencial de la superficie depende de la energía del átomo incidente asociada al movimiento perpendicular a la superficie, es decir corresponde a la función equipotencial  $V(x, z) = E_{i\perp} = E_0 \sin^2 \theta$ . En la figura 6.7 se muestra un diagrama esquemático de la función de corrugación para la muestra LiF(100) para una dada energía asociada al movimiento perpendicular.



**Figura 6.7:** Esquema de representación de la función de corrugación para una superficie de LiF en la dirección  $\langle 110 \rangle$ .

Teniendo en cuenta que el potencial de la superficie en la dirección del haz incidente (dirección  $y$ ) se puede aproximar por un potencial promedio, la función de corrugación de interés sólo depende de las coordenadas  $(x,z)$ , es decir la difracción se produce en este plano. En resumen, el potencial de superficie  $V(x, z)$  está aproximado por la siguiente función.

$$V(x, z) = \begin{cases} 0 & \text{if } z \geq \zeta(x, z) = Z(E_{\perp}); \\ \infty & \text{en otro caso.} \end{cases}$$

Para la superficie LiF la función de corrugación se aproxima  $\zeta(x, z) = \frac{\Delta z}{2} \sin(\frac{2\pi}{d}x)$ , con  $\Delta z$  la variación máxima de la corrugación en la dirección normal a la superficie y  $d$  la periodicidad de la superficie. En la superficie LiF no hay reconstrucciones y la relajación es muy pequeña. Por este motivo el parámetro  $\Delta z$  se puede considerar constante dentro del rango de energías perpendiculares comprendido entre  $0 < E_{\perp} < 1$  eV. Para la dirección  $\langle 110 \rangle$  es de  $0.32 \text{ \AA}$  y para  $\langle 100 \rangle$  es  $0.08 \text{ \AA}$  (medidos por Rosseau y Winter [7, 66]), debido a que la corrugación en ambos canales es distinta siendo más grande en el canal  $\langle 110 \rangle$ .

La intensidad de cada orden de difracción está dada por la ecuación 6.4

$$I_n = J_n^2(\Delta z x K_{i\perp}) \quad (6.4)$$

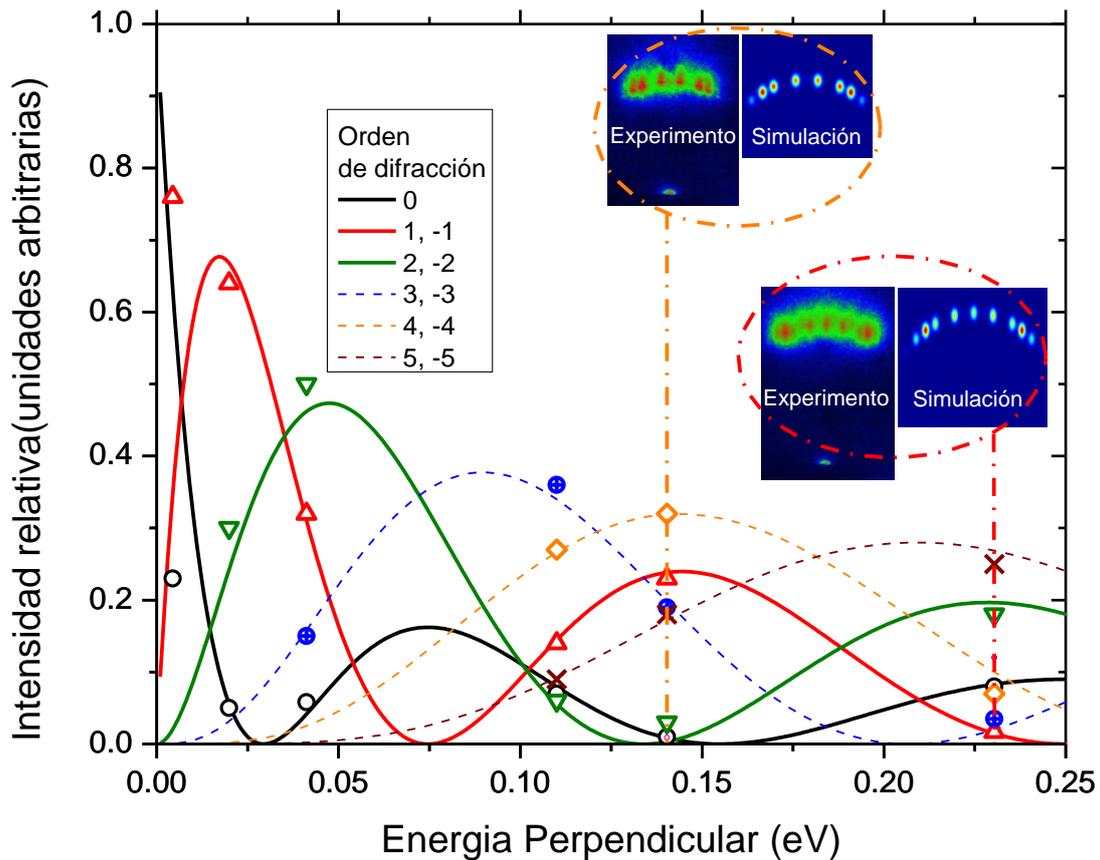
Donde  $I_n$  es la intensidad del orden  $n$ ,  $J_n$  es la función de Bessel de orden  $n$ .  $K_{i\perp}$  es el vector de onda perpendicular y está relacionado con la energía 6.5

$$K_{i\perp} = \sqrt{2mE_{i\perp}} \quad (6.5)$$

$$E_{i\perp} = E_0 \sin^2 \theta$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los proyectiles en la muestra.

La figura 6.8 muestra como varían los órdenes de difracción con la energía perpendicular según el modelo descrito junto con los puntos experimentales obtenidos en este trabajo a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$ .



**Figura 6.8:** Distribución de la intensidad de los órdenes de difracción en función de la energía perpendicular del proyectil.

En general vemos que los datos experimentales están en buen acuerdo con este modelo simplificado pudiéndose seguir los máximos hasta el orden 5. A muy bajas energías <a 10 meV hay diferencias importantes entre el experimento y la teoría, esto

puede estar relacionado con el hecho que hay efectos atractivos en esa región de energías y por consiguiente se necesita un modelo completamente cuántico. Actualmente, en el IAFE se está trabajando con modelos cuánticos para describir la dispersión del haz por potenciales de superficie mucho más realistas que el modelo “*Hard Wall*”, tales como los obtenidos de cálculos de funcional densidad [92]. Se espera que en un futuro muy cercano sea posible realizar experimentos en superficies no caracterizadas previamente y que de la comparación de cálculo con experimento se obtenga una buena función de potencial de superficie. Dentro de este marco de trabajo esperamos aplicar esta técnica a superficies de Au y Ag con S y BDMT adsorbido a fin de obtener mayor información de estos sistemas y así tratar de dilucidar la compleja estructura que forman estas moléculas en los metales nobles.

## 6.6. Conclusión del capítulo

La implementación de la técnica resultó satisfactoria. Los resultados obtenidos con la superficie LiF(100) son compatibles con los modelos teóricos y simulaciones del experimento. La longitud de coherencia de la fuente, como en todo experimento de difracción es de suma importancia para observar y resolver los máximos de difracción. En las condiciones actuales de operación del equipo es posible estudiar diferentes tipos de muestras, el siguiente paso será el estudio de adsorbatos sobre la superficie LiF, en los cuales se espera que la complementariedad con TOF, que tiene especificidad química, den como resultado una herramienta de análisis poderosa para el estudio de superficies. Las mediciones a muy bajas energías, particularmente para menos de 10 meV de energía perpendicular en la superficie de LiF, necesitan hacer uso de un modelo de interacción puramente cuántico debido a las fuerzas de atracción que experimenta el proyectil en su acercamiento a la superficie. En cuanto a la cristalografía de la superficie, fue posible estimar el parámetro de red de la superficie, y se mostró cómo llevar a cabo el análisis de la información que se genera en esta técnica.

# Capítulo 7

## Conclusiones Generales

El conjunto de trabajos realizados para esta tesis se agrupa en dos partes: por un lado se ampliaron y mejoraron las facilidades de análisis de superficies del Laboratorio Kevatrito y por otro se usaron espectroscopías de iones, espectroscopía de electrones y técnicas de difracción para estudiar las superficies puras de metales Au(111), Ag(111), Cu(111) y Cu(100), de semiconductores compuestos GaAs(110) y InP(110), y procesos de adsorción de S y de moléculas orgánicas basadas en tioles (alcanotioles y ditioles aromáticos) en dichas superficies. Se estudió la cinética de adsorción de estos sistemas desde submonocapas muy diluidas hasta la formación de los autoensamblados más compactos. En el caso de los ditioles se estudió también la formación de multicapas a temperaturas por debajo de ambiente, la estabilidad térmica y los correspondientes subproductos de desorción remanentes en la superficie. De estos trabajos se obtuvieron un conjunto de conclusiones específicas que se detalla a continuación.

### **Extensión de la capacidad de análisis de superficies:**

- Se estudió el funcionamiento del analizador de electrones encontrándose problemas de campos de borde de los electrodos y a la entrada del detector. El mismo fue rediseñado, construido y puesto en marcha, probándose en numerosas mediciones de espectroscopía de electrones Auger, de fotoemisión excitada con lámpara de He y de pérdida de energía de electrones lentos.
- Se implementaron sistemas de adquisición de datos para las diversas espectroscopías de electrones. El nuevo sistema de adquisición es versátil y fácil de operar gracias a la inclusión de nuevas tarjetas de adquisición con conexión USB.
- Se diseñó y construyó un cañón de electrones con monocromador para espectroscopía de pérdida de energía de electrones de alta resolución.

- Se diseñó y construyó un nuevo cañón de “*sputtering*” para preparación de superficies.
- Se construyó un equipo completo e independiente para estudiar superficies mediante la combinación de Difracción de Átomos rasantes GIFAD con espectroscopía de átomos emitidos TOF-DRS.

## De los sistemas estudiados se concluye:

- Se presentó un estudio comparativo del crecimiento de películas de alcanotioles de distinto largo de cadena alifática sobre la superficie GaAs (110) mediante TOF-DRS. Se mostró que el recubrimiento desde fase vapor de GaAs(110) con C2 y con C6 tienen un comportamiento similar, y que estas capas saturan y se autoensamblan en un paso, sin pasar por una fase acostada bien definida como en el caso de Au. Este análisis se basa en la forma de los picos de H y C y la atenuación de las señales del sustrato. Para la molécula más corta (C2), las intensidades de Ga y As disminuyen con la exposición de manera similar. Con tiempos cortos de exposición se llega a recubrimientos de saturación con dos sitios de adsorción o dos configuraciones de molécula diferente (tiolato y tiol), una de las cuales desorbe cerca de temperatura ambiente.
- Se encontró que los procesos de desorción difieren dependiendo del recubrimiento inicial y de la longitud de la cadena hidrocarbonada. Para un recubrimiento inicial más alto se obtiene un primer pico de desorción alrededor de 300 K, y esta temperatura aumenta con el aumento de longitud de la cadena de hidrocarburo. El primer pico de desorción está ausente en el caso de dipropil disulfuro, el cual se adsorbe exclusivamente como tiolato.
- Las mediciones TOF-DRS después de calentar las capas autoensambladas a temperaturas entre 450K y 600K muestran la presencia de S en la superficie. En el caso de dipropil disulfuro queda una cantidad mucho mayor de S remanente.
- El estudio de la adsorción de moléculas 1,4 bencenodimetanotiol tanto en las superficies metálicas Au(111), Ag (111) y Cu (111) a TA, como en un semiconductor InP(110) sugiere la formación de una SAM con átomos de S expuestos en la interfaz entre el vacío y la SAM. En el caso de los metales se observaron dos fases de la capa a TA por TOF-DRS: una configuración de molécula acostada a bajas exposiciones, donde ambos átomos de S se unen al sustrato y la fase SAM donde las moléculas están paradas, habiendo átomos de S expuestos en la interfaz de la capa y el vacío. Las condiciones óptimas para la formación de SAM a TA requieren exposiciones muy altas, del orden de un mega Langmuir.

- 
- Cuando la temperatura de la superficie se reduce por debajo de 255 K, la cinética de adsorción aumenta y se forma una multicapa. En esta condición también se detectan átomos de S en la interfaz de vacío. Se encontró que TOF-DRS es adecuada para detectar la formación de capas múltiples debido a que el pico de dispersión múltiple (que involucra tanto al sustrato como a la molécula), desaparece por completo cuando se forma la multicapa, y los espectros a ángulos rasantes y a ángulos penetrantes se vuelven idénticos.
  - El comportamiento durante la adsorción de BDMT en Ag es muy similar al de Au (111) aunque con fases más definidas, en Cu existen diferencias en la forma de los espectros que sugieren que el empaquetamiento de la molécula es diferente, pero sigue teniendo S expuesto en la interfaz a altas exposiciones de BDMT.
  - - La comparación de BDMT/Au con la adsorción de  $S_2$ /Au indica que la cantidad de S expuesto a la interfaz de vacío es de alrededor de 0,3 monocapa, es decir, comparable a la cobertura de S en la superestructura  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  del sistema S/Au (111) y la cobertura obtenida para las películas de bencenotiol [78].
  - - La desorción de las multicapas se produce cerca de 270 K, dejando una monocapa con características de dispersión muy similares a las de la monocapa de BDMT formada a TA. La ventaja de este procedimiento es que la presión de vapor requerida para formar las películas es órdenes de magnitud menor que la presión de vapor requerida para obtener las películas autoensambladas a TA.
  - Las capas SAM de BDMT son estables hasta cerca de 370 K en donde tiene lugar una transición que elimina los átomos de S de la parte superior de la capa, muy probablemente implica una transición en la posición de la molécula en donde ésta pasa a una fase desordenada o una fase acostada. La nueva capa se mantiene en la superficie hasta 450 K en InP y 400 K en Au, Ag y Cu, donde comienza una desorción de la molécula, teniendo su máximo alrededor de 50 K después. El método de deposición de BDMT por fase vapor es entonces una alternativa al de solución y se puede aplicar con éxito a las superficies de semiconductores.
  - Las capas de BDMT en fase acostada, saturan las superficies rápidamente ligando ambos átomos de S al sustrato. La espectroscopía Auger, siendo más sensible a capas sub-superficiales muestra que las especies químicas involucradas en el sistema tales como C y S están presentes en esta fase de bajo cubrimiento en la proporción correcta y su evolución con la exposición está de acuerdo con la cinética de crecimiento obtenida con TOF-DRS.
  - Por medio de LEED se comprobó que existe un orden de largo alcance característico para las moléculas de BDMT adsorbidas en Au y Ag durante la fase de

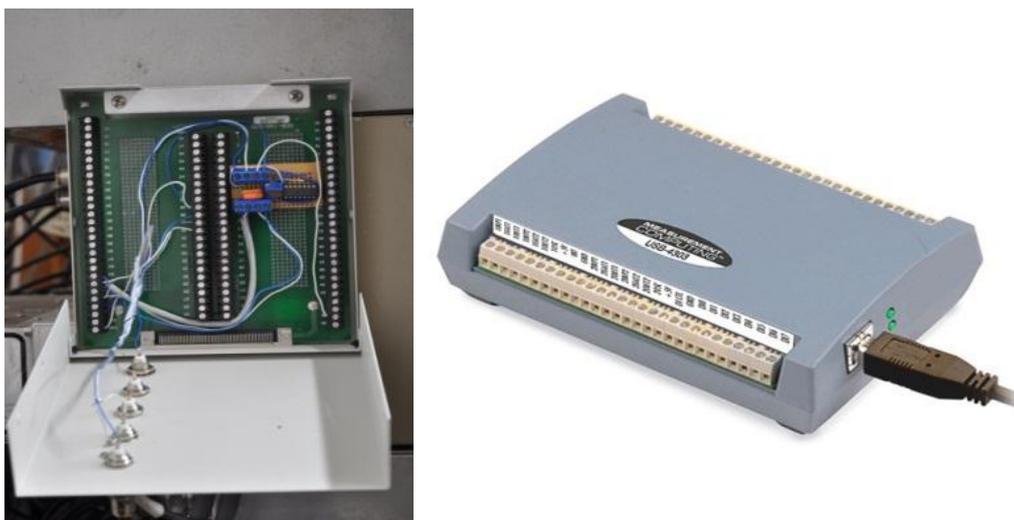
acostada. Se identificaron posibles patrones de difracción con ayuda del programa LEEDpat, estos coinciden con las celdas  $(\frac{3}{2}\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ ,  $(3\sqrt{3}x3\sqrt{3})R30^\circ$ ,  $(2\sqrt{7}x2\sqrt{7})R30^\circ$  y  $(\sqrt{7}x2\sqrt{7})R30^\circ$  en Ag y  $\sqrt{7}x8$  y  $3x9$  en Au. En Ag la fase de bajo cubrimiento está mejor definida que en Au y esto es consistente con lo observado en TOF-DRS. Este hecho está de acuerdo con la existencia de fases mixtas en Au donde parte de las moléculas están acostadas y parte están en fase parada.

- - Se midió el corrimiento de la función trabajo en ambos sistemas resultando 1.1eV para BDMT/Au y 0.45 eV para BDMT/Ag. Una estimación mediante DFT dio por resultado un corrimiento en la misma dirección pero de un valor mayor, 1.7 eV. El corrimiento es muy distinto al que se obtiene de adsorber S puro sobre la superficie, ya que en este caso el corrimiento ocurre en la dirección opuesta, aumentando la función trabajo.
- Se midieron las energías de pérdida por generación de plasmones de superficie antes y después de adsorber las moléculas. La dispersión de los plasmones de superficie en Au y Ag están de acuerdo con mediciones realizadas por Rocca y Park [4, 5], validándose el funcionamiento del sistema EELS construido. El comportamiento de las pérdidas de energía en los sustratos de Au y Ag es diferente antes y después de depositar BDMT. La energía del plasmón de superficie en Au cambia muy poco su posición mientras que en plata cambia de 3.7 a 3.1 eV (aparece una nueva estructura).
- - Después de Adsorber BDMT en Ag y Au se observó otra pérdida de energía a 6.8 eV que se relaciona con una excitación en el anillo aromático presente en la molécula.
- La técnica GIFAD se aplicó al estudio de la superficie aislante LiF(100). Los resultados obtenidos son compatibles con los modelos teóricos, y con mediciones previas realizadas por los dos grupos pioneros en esta técnica [7, 66]. Se estimó el parámetro de red de LiF a partir de las mediciones, obteniéndose un buen acuerdo con los valores conocidos.
- - La compatibilidad GIFAD y TOF-DRS quedó demostrada por mediciones en la superficie LiF(100). La posibilidad de pasar de un haz neutro para GIFAD a uno de iones pulsado para TOF-DRS resultó muy práctica permitiendo realizar un estudio de composición elemental junto al estudio de cristalografía.

# Apéndice A

## Sistemas de adquisición de datos

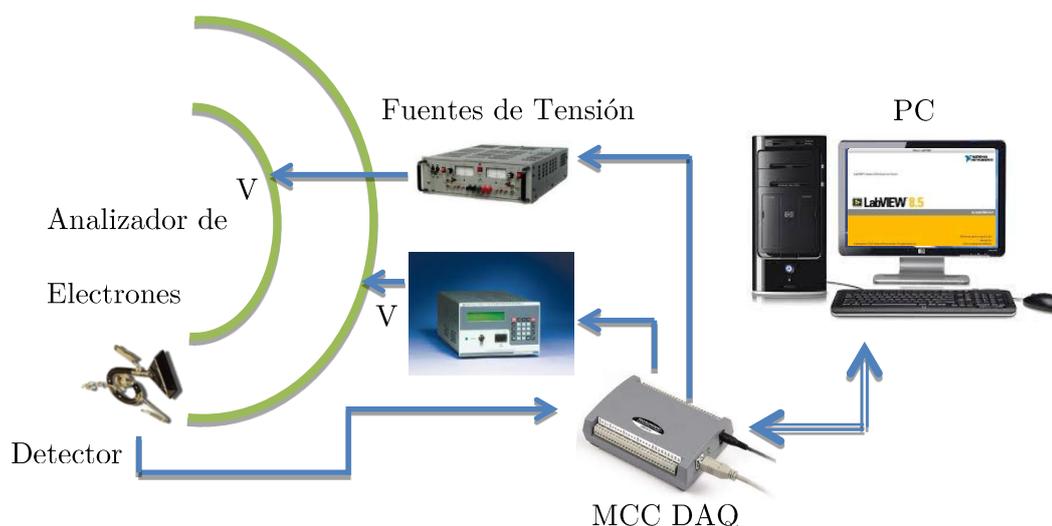
El sistema de adquisición de datos asociado al analizador de electrones se desarrolló en el ambiente virtual *LabView*<sup>®</sup> (figura A.2). Se trató que este programa sea “amigable” para un usuario externo no familiarizado con el equipo, que posea mejor resolución que la disponible hasta ese momento incorporando tarjetas de control con DACs y ADCs de mayor número de canales, que las tarjetas de control sean externas a la computadora para facilitar el reemplazo de éstas si fuese necesario y disminuir problemas de ruido (figura A.1). El sistema debe recibir, almacenar y procesar los pulsos que genera el detector de electrones dentro del analizador, luego de ser discriminados, amplificados y conformados antes de llegar al contador de la tarjeta de adquisición, y debe controlar un conjunto de fuentes de tensión asociadas al analizador de electrones.



**Figura A.1:** Tarjetas de Adquisición implementadas

Las tarjetas de Adquisición son de la marca MCC, una de ellas es una DAQ, las otras son tarjetas con contadores, convertidores digital-análogo de alta resolución (DACs) y puertos digitales. La idea central es usar los DACs de las tarjetas de adquisición para

controlar las fuentes de alta tensión o aplicar las tensiones directamente al analizador de electrones en el caso de necesitar tensiones muy bajas y muy precisas. Por ejemplo, para realizar mediciones por debajo de 20 eV los DACs se conectan a un duplicador de tensiones y de allí directamente al analizador. Por encima de este valor de energía, es necesario controlar otras fuentes de tensión comerciales de alto desempeño y de tensiones hasta 1000 V. El diagrama general se muestra en la figura A.2.

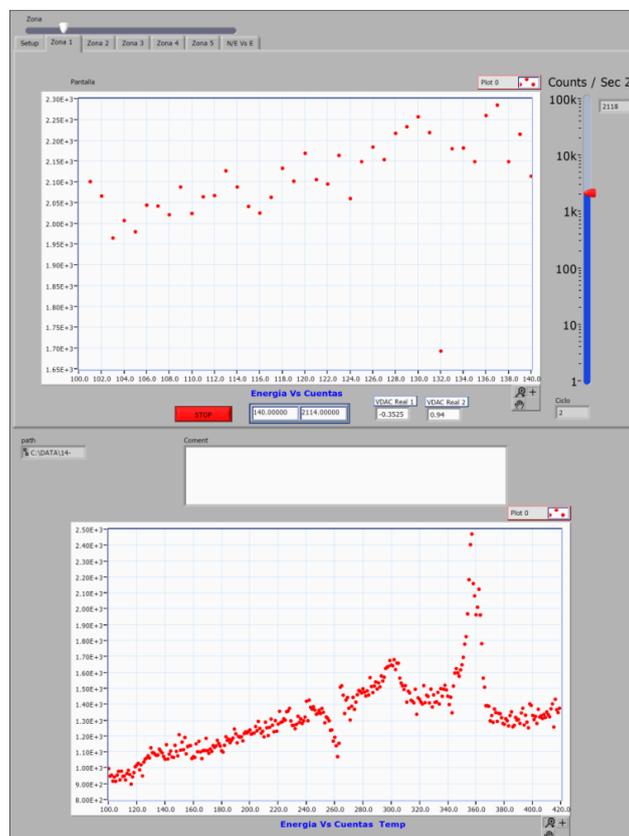


**Figura A.2:** Diagrama general del sistema de adquisición de datos.

El programa en *Labview*<sup>®</sup> está construido por módulos de control dedicados a tareas específicas en el sistema de adquisición, por ejemplo el módulo que controla los contadores recibe los pulsos provenientes del detector (*"channeltron"*). Cada electrón que llega al detector genera una cascada de electrones y al final se traduce en un pequeño pulso de corriente. Después de múltiples etapas de amplificación y filtrado este puede ser reconocido por el contador como un pulso lógico, y la tarjeta lo registra como una cuenta. Por otra parte están los módulos de control de las fuentes de tensión, éstos colocan las tensiones calculadas con las ecuaciones descritas en el apéndice B, dedicado al analizador de electrones. Además se controlan las tensiones necesarias para las lentes de enfoque.

En forma automática se reciben las cuentas y se actualizan las tensiones de control de acuerdo a unas subrutinas que dependen del modo de adquisición que se esté utilizando, el resultado es un espectro de número de cuentas versus canales (que son convertidos directamente a energía del electrón). El programa se usa en las técnicas EELS, AES o UPS. El programa de adquisición también posee algunas opciones tales como programar barridos en 4 zonas del espectro de energía diferentes, realizar barridos múltiples por zona para mejorar la estadística y el almacenamiento de datos en un archivo de texto incluyendo las configuraciones al instante de realizar la medición. Los datos son fácilmente interpretados por cualquier programa de procesamiento de datos

tipo *Origin*<sup>®</sup>, *Igor*<sup>®</sup>, o similar. La figura A.3 muestra imágenes del ambiente virtual de *Labview*<sup>®</sup> en el momento de adquisición de un espectro y la figura A.4 muestra una parte del programa desarrollado en *Labview*<sup>®</sup>.

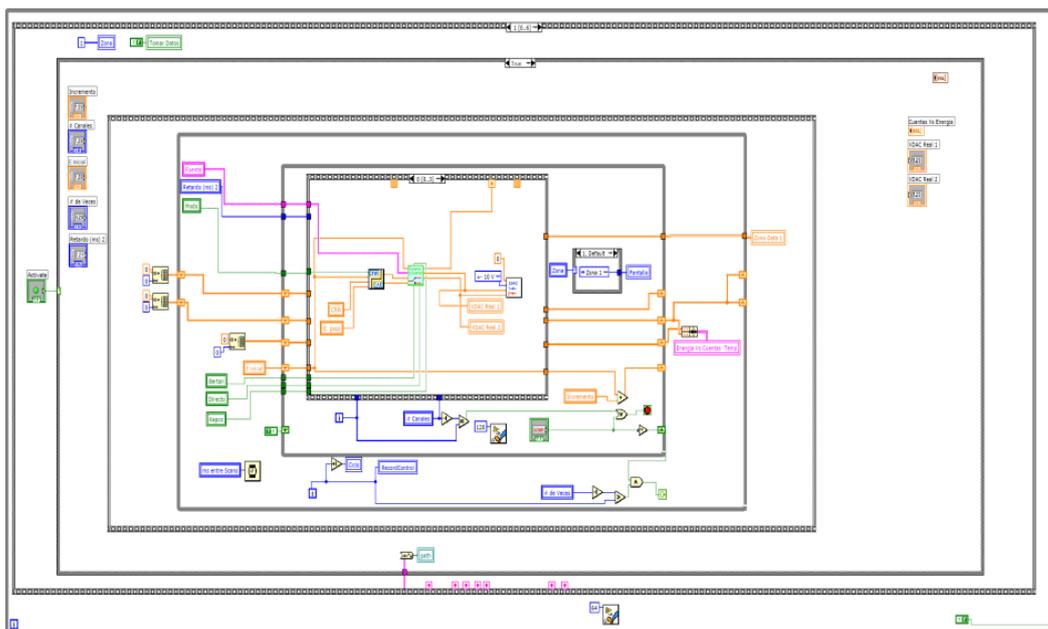


**Figura A.3:** Pantallas mostradas por el programa *Labview*<sup>®</sup> durante la adquisición de datos.

El programa en ejecución muestra 2 gráficas en tiempo real. Ambos corresponden a espectros de cuentas vs energía, la gráfica superior muestra el espectro que se está adquiriendo en el instante y la gráfica inferior muestra los espectros ya acumulados (en el caso que se haya configurado el programa para tomar el mismo espectro varias veces para mejorar la estadística). Finalmente, el espectro acumulado es almacenado para su posterior procesamiento.

En la ventana de adquisición de la pantalla también se despliega información relevante como las cuentas medidas para cada energía en ese instante, las tensiones aplicadas a los hemisferios del analizador y solapas que despliegan la información de otras zonas de medición. También hay un botón para parar el proceso en cualquier momento o reiniciar la medición.

En la figura A.4 se observa una porción del programa. El entorno *Labview*<sup>®</sup> es similar a un circuito electrónico, las líneas de colores simbolizan datos de diferente tipo que “viajan” por estos hilos y se conectan a módulos que realizan diferentes operaciones, ya sean lógicas, matemáticas o de entrada y salida de datos. Los cuadros grises,



**Figura A.4:** Diagrama esquemático de una parte del programa de adquisición de datos desarrollado en *Labview*®.

corresponden a sentencias lógicas ya sean secuenciales o condicionales entre otras.

De esta manera, el conjunto de módulos y las sentencias de programación conforman lo que se denomina instrumento virtual. El entorno permite agrupar programas y convertirlos en módulos. De tal modo si se necesita un nivel de abstracción mayor, el programa se puede convertir en un módulo de un nuevo programa más grande. También permite encontrar fallas más fácilmente y basta con corregir el módulo para solucionar el problema, sin que se deba hacer una modificación general del programa.

El programa es compatible con las actualizaciones que se realizan a *Labview*®, si se suma a esto la portabilidad USB, el sistema es de fácil actualización y puede ser usado en cualquier computadora que posea puerto USB. Actualmente se realizó una versión ejecutable para la cual no es necesario abrir el ambiente de programación para realizar las mediciones. De esta manera se puede acceder muy fácilmente al programa de medición.

# Apéndice B

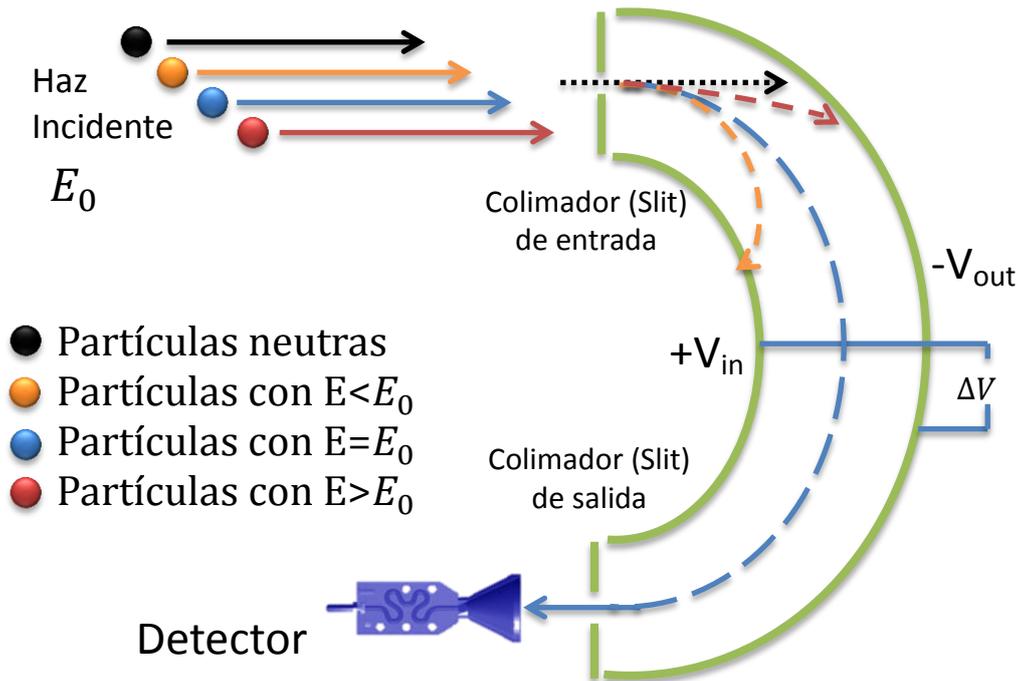
## Analizador de electrones

En éste apéndice se detalla la evaluación del desempeño del analizador de electrones en su versión inicial, los cambios realizados para mejorar su funcionamiento y finalmente su evaluación luego de las modificaciones. El analizador de electrones es el “corazón” de varias técnicas de análisis y es usado por diferentes usuarios, por ello en este capítulo se describe su estado de funcionamiento, luego de las mejoras, en detalle. Éste se encuentra ubicado en la cámara principal (Capítulo 2) y es utilizado para realizar las mediciones de EELS, Auger y UPS. Dada la variedad de técnicas, el rango de energía de los electrones a analizar se expande desde unos pocos eV hasta 1000 eV. En el rango de bajas energías es deseable tener una resolución en energía del orden de las decenas de meV. Inicialmente se describen sus características básicas, luego los problemas encontrados en el diseño original, a continuación las simulaciones efectuadas para corregir estos problemas y por último el desempeño actual.

### Descripción de la configuración inicial del analizador electrostático

Los analizadores electrostáticos de energía cumplen funciones como monocromadores de alta resolución y como espectrómetros de energía de iones y de electrones en diversos experimentos de colisiones atómicas, así como también en muchas técnicas de caracterización de superficies. Un analizador electrostático es un dispositivo empleado para medir la energía cinética de partículas cargadas. Básicamente consta de dos electrodos o placas concéntricas truncas y un par de colimadores. En el espacio entre placas se desplaza el haz de partículas cargadas, sufriendo una deflexión que está relacionada con la energía cinética de la partícula a analizar y la diferencia de potencial aplicado a las placas. El principio de funcionamiento se basa en dejar pasar por la trayectoria central del analizador solo las partículas cargadas que tienen la energía justa para seguir esa trayectoria a ese potencial, mientras que las que no cumplen este requerimiento

son desviadas, no pasan por los colimadores y terminan colisionando contra las placas del analizador (figura B.1). Al final de la trayectoria central está ubicado el detector que genera un pulso de electrones por cada partícula que llega hasta él. Dependiendo del rango de energías a utilizar y las características del experimento, los analizadores suelen operar en dos modos de operación diferentes denominados CRR (fracción de retardo constante) y CAE (energía de paso contante).



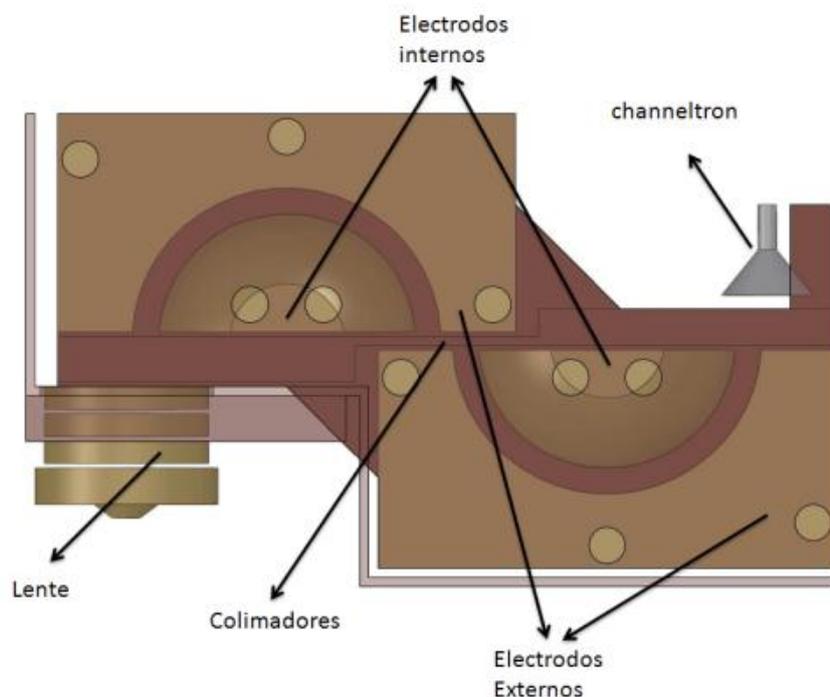
**Figura B.1:** Esquema general de funcionamiento de un analizador electrostático.

Existen diferentes formas de electrodos, los más usuales son cilíndricos y esféricos, aunque hay de muchas otras configuraciones. El esférico (usado en este trabajo), si bien su construcción es más difícil que la del cilíndrico, posee enfoque puntual y para las mismas dimensiones una mejor resolución. Las aberraciones geométricas son menores para semiesferas completas ( $180^\circ$ ). La ecuación básica de calibración que relaciona la energía de análisis con el potencial aplicado a los hemisferios para este tipo de analizador es [46, 93]:

$$E_0 = \frac{e\Delta V}{\left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}\right)} \quad (\text{B.1})$$

Inicialmente, el analizador construido en el laboratorio era esférico de doble paso, y estaba contenido en un blindaje de  $\mu$  metal cuyo exterior medía 205 x 110 x 70 mm. Los dos pares de hemisferios eran iguales, con un radio interno de 28 mm y un radio externo de 42 mm (con una trayectoria central de 35 mm) y agujeros colimadores de 1 mm de diámetro. La constante del analizador resultante de esta geometría está estimada

en 0.833 Volts/eV, la figura B.2 muestra un esquema de la configuración inicial del analizador.



**Figura B.2:** Dibujo esquemático del analizador en su versión original de doble paso

Los potenciales aplicados a los hemisferios internos ( $V_{in}$ ) y externos ( $V_{out}$ ), y los colimadores ( $V_s$ ) siguen las siguientes ecuaciones:

$$eV_{in} = E_0 \left( \frac{3}{2(CRR)} - 1 \right) \quad (\text{B.2})$$

$$eV_{out} = E_0 \left( \frac{2}{3(CRR)} - 1 \right) \quad (\text{B.3})$$

$$eV_s = E_0 \left( 1 - \frac{1}{CRR} \right) \quad (\text{B.4})$$

Donde CRR es el valor de la fracción de retardo (típicamente 1, 1.5, 2, 4, 10) y  $E_0$  es la energía de análisis.

## Modos de operación del analizador electrostático

En el modo de operación CRR o de fracción de retardo constante, se flota todo el analizador a un cierto potencial de retardo (definido por la energía de análisis y el factor CRR), incluyendo las ranuras de entrada y salida. Con un juego de electrodos previos a la entrada de los hemisferios (que incluyen una lente de retardo), en nuestro

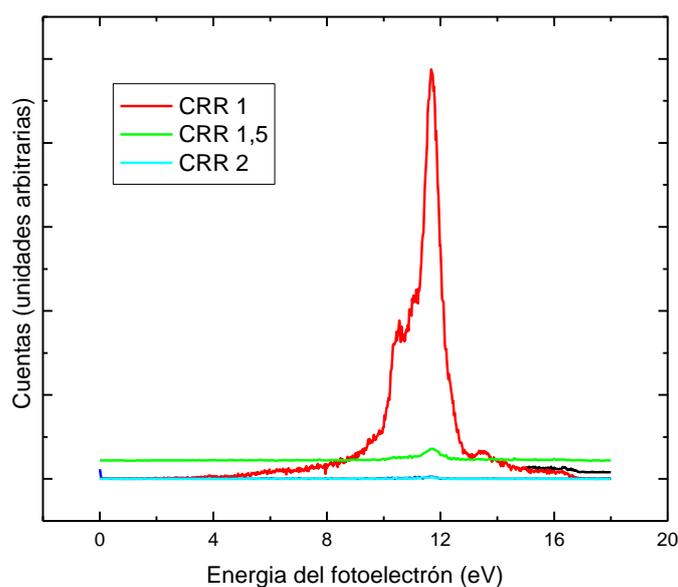
caso cuatro elementos en total, se enfoca a los electrones en las ranuras de entrada (dos separadas por 1 cm para una mejor colimación). Como la resolución en energía absoluta es proporcional a la energía de paso en los hemisferios, al bajar ésta mejoramos la resolución, aunque el efecto negativo que genera esta operación es disminuir también la cantidad de electrones que llegan al detector (disminuye la transmisión). El factor de retardo es constante y por lo tanto la resolución absoluta cambia con la energía de análisis. Por ejemplo, para ranuras de 1mm la resolución teórica es aprox.  $1.4/(2 \times 35) = 0.02$  (o 2%). Si la energía de los electrones es 100 eV, la resolución será aprox. 2 eV cuando el analizador se opera sin retardo (CRR=1). Si operamos el analizador a CRR=10, la energía de paso se reduce a 10 eV y la resolución con que se miden esos electrones (de 100 eV) es de 0.2 eV. Si la energía de análisis cambia a 1000 eV, manteniendo CRR=10 resultará una energía de paso de 100 eV y una resolución de 2 eV. Así, la resolución absoluta va cambiando con la energía de análisis. Este modo de operación es típico en AES.

En el modo de operación energía de paso constante o CAE se mantiene (como su nombre indica) la energía correspondiente a la trayectoria central en los hemisferios constante (diferencia de potencial constante), y por ende la resolución absoluta en todo el espectro medido es constante. Para lograr esto es necesario que los electrodos de entrada al analizador cambien el factor de reducción de la energía del electrón (para llevarla siempre al mismo valor) y a su vez enfoquen el haz en la ranura de entrada del analizador. Este modo de operación, si bien parece más simple por mantener la energía de paso constante, en realidad es más difícil de lograr en rangos de energía amplios y requiere de un diseño muy cuidadoso de los electrodos de entrada y de una elección de los potenciales aplicados a estos electrodos que dependen de la energía de análisis y de la de paso. La transmisión del analizador varía de una manera más complicada dependiendo de la geometría y de los parámetros de operación elegidos, y es específica de cada analizador.

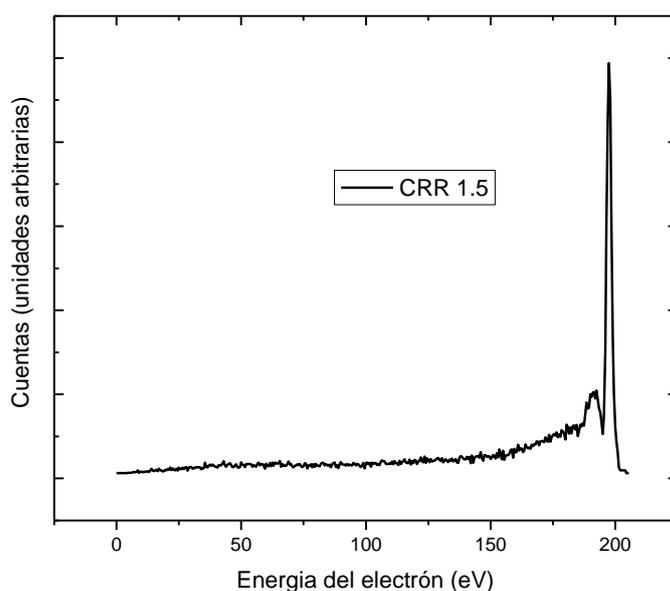
## Evaluación del desempeño del analizador

Para probar el desempeño del analizador en su condición inicial, se hicieron medidas de AES y de UPS sobre una muestra de plata, usando diferentes modos de análisis. A continuación se muestran algunos espectros para la muestra de Ag. La superficie fue limpiada antes de hacer las mediciones usando ciclos de “sputtering” y recocido a alrededor de 670 K como se menciona en el capítulo 2.

Se ve que la forma del espectro a CRR 1 (en rojo) es aceptable, pero cuando se hace la medición en CRR 2 la intensidad del espectro cae mucho más rápidamente de lo esperado. En el modo CAE no fue posible obtener una condición de enfoque adecuada para adquirir todo el espectro. Para espectros EELS no se pudieron medir los



**Figura B.3:** Espectros UPS sobre una muestra de Ag en diferentes modos de adquisición.

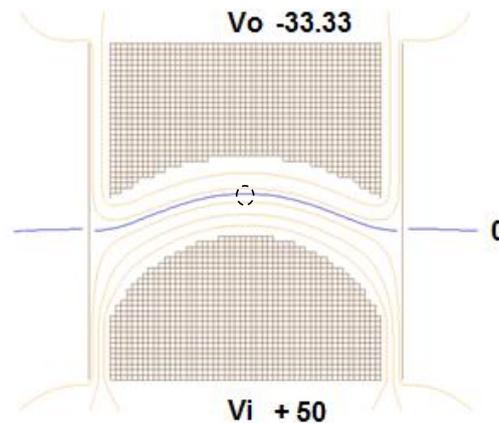


**Figura B.4:** Espectro de pérdida de energía de electrones en plata. Adquiridos en modo CRR 1.5

electrones secundarios que deberían generar un máximo entre 5 y 20 eV. En resumen, el analizador sólo operaba referido a tierra (sin flotar, en CRR 1) y con poca transmisión a baja energía.

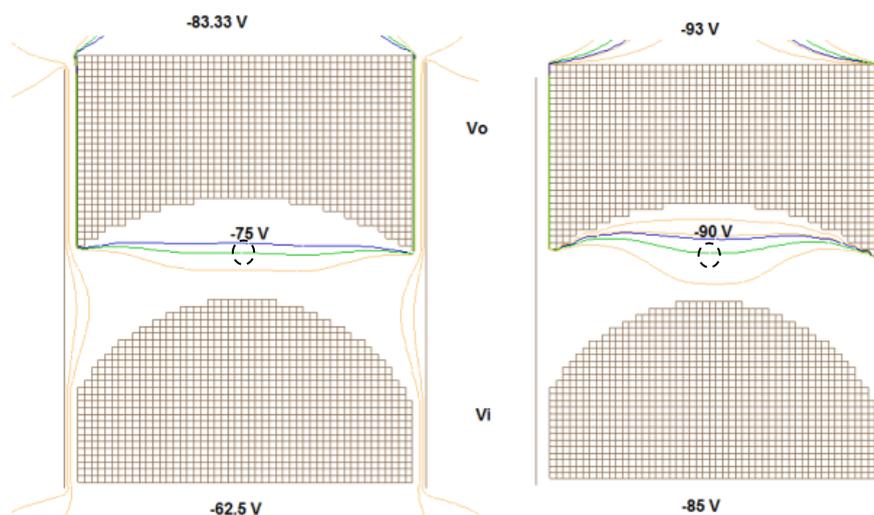
Para estudiar estos efectos se utilizó el programa *Simion8*<sup>®</sup> que simula tanto las trayectorias de partículas cargadas como el potencial eléctrico entre los electrodos. En este programa primero se dibujan los contornos de los electrodos a escala y luego se

calcula el potencial en cada punto el espacio que se genera al polarizar estos electrodos con una tensión dada. En la figura B.5 se muestra el potencial que se genera en la región entre los electrodos interno y externo para un haz de electrones de 100 eV a CRR1, colocando los valores teóricos de potencial a cada electrodo definidos en las ecuaciones B.2, B.3 y B.4.



**Figura B.5:** esquema de los electrodos del analizador y las líneas equipotenciales

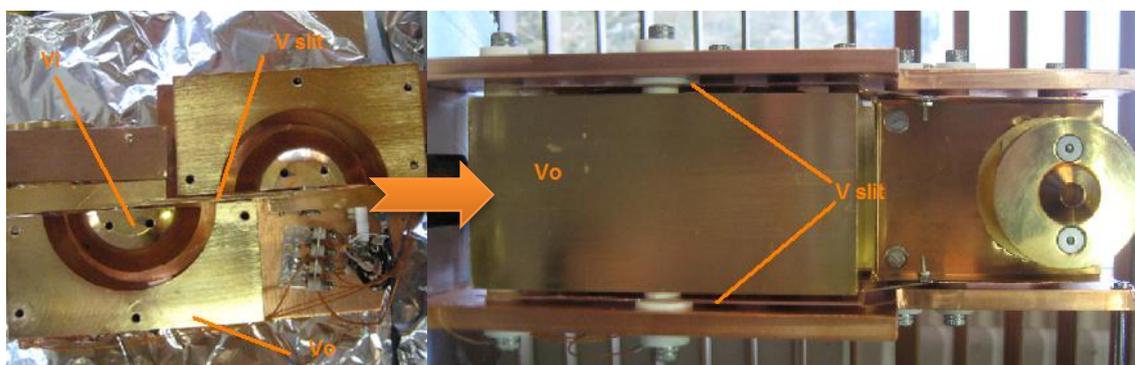
Se realizaron simulaciones del campo eléctrico en función de la diferencia de potencial entre los electrodos para un haz de 100 eV en diferentes modos CRR, para observar cómo se afectan los campos en la región de análisis al incrementar el retardo del instrumento (incrementar también la resolución). Tal como se espera para la trayectoria central, la línea de potencial cero que la define (indicada en azul) está ubicada aproximadamente en el centro de ambos electrodos, donde se ubican las ranuras de entrada o salida (círculo punteado), produciendo un comportamiento adecuado del analizador. Las siguientes figuras muestran cómo la línea equipotencial que define la trayectoria central a otros valores de CRR se desplaza del centro geométrico, donde se ubican las ranuras, siendo mayor el desplazamiento para los valores más grandes de retardo. Esto se debe a que el espaciamiento entre hemisferios interno y externo es grande y que los efectos de borde de los electrodos y elementos de contorno penetran mucho generando un fuerte corrimiento del potencial central. Este corrimiento produce la pérdida de transmisión del analizador al subir el CRR y también explica por qué es imposible tomar espectros en el modo CAE. Específicamente vemos que a CRR 4 y CRR 10 B.6 la línea de la trayectoria central está corrida del centro hacia el electrodo interno, dando indicios de que la condición de enfoque y análisis de energía no es la correcta y empeora al subir el modo CRR.



**Figura B.6:** Simulaciones de potencial eléctrico cerca de la trayectoria central del analizador para electrones de 100 eV en modo CRR 4 y modo CRR 10 respectivamente.

## B.1. Corrección de los efectos de borde

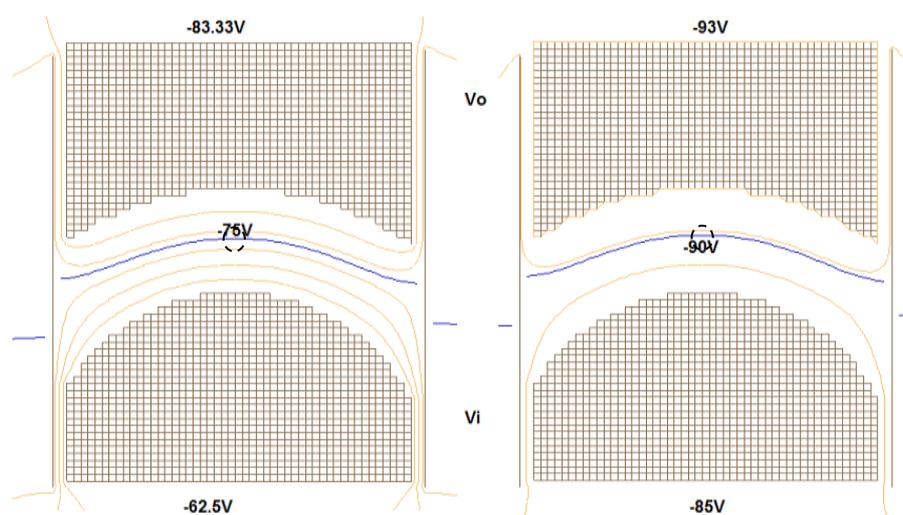
Para corregir la posición de la línea de potencial correspondiente a la trayectoria central se colocaron dos placas planas que cubren ambos costados de los hemisferios, y que están flotadas al potencial de la trayectoria central, que es el mismo que el de las ranuras y al cual se flota todo el analizador.



**Figura B.7:** Analizador de electrones antes y después de la corrección de placas paralelas.

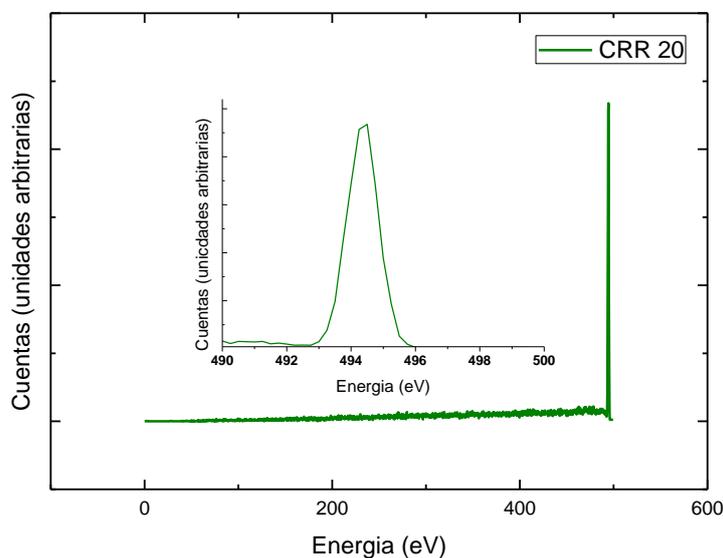
En la figura B.8 se muestra el efecto de esta modificación sobre el potencial entre hemisferios, notándose que aún a CRR 10 la línea de potencial de la trayectoria central pasa efectivamente por el centro de la ranura. Concluimos entonces que la adición de las placas a ambos costados de los hemisferios, polarizadas al potencial de flotación del analizador debería producir una mejora importante en su funcionamiento a CRR altos.

Para probar el desempeño del analizador luego de agregar las placas se realizaron mediciones de UPS y de EELS sobre una muestra de Au. La muestra fue limpiada de la misma manera que la muestra de plata. Los resultados de esta prueba se muestran



**Figura B.8:** Simulación de trayectorias corregidas con placas paralelas para el modo de operación CRR 4 y CRR 10

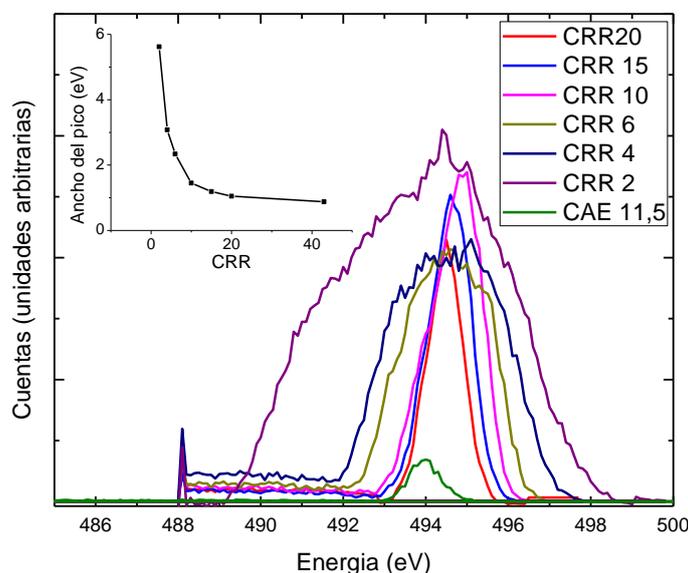
en las figuras B.9 a B.11 . Aquí se observa que la mejora del analizador permite medir a retardos altos (CRR20) y que se recuperan (al menos en parte) los electrones de baja energía.



**Figura B.9:** Barrido de pérdida de energía de electrones sobre oro en modo de adquisición CRR 20

La figura B.10 muestra un detalle del pico elástico a 495 eV medido en diferentes modos de operación, desde CRR 1.5 hasta CRR 20 y en modo CAE 11.5. Como se espera a medida que aumenta el CRR se reduce la intensidad (área) de los picos y aumenta la resolución, a un CRR mayores a 20 se observa que el ancho del pico elástico varía más lentamente, aproximándose a 1 eV. A estos valores comienza a jugar un papel

importante la contribución a la incerteza en la energía de la fuente de electrones debido al tipo de filamento utilizado (de tungsteno puro) que es del orden del eV. En el modo CAE se midió el pico elástico con una energía de paso de 11,5 eV que equivale a medir en un modo CRR 43 aproximadamente.

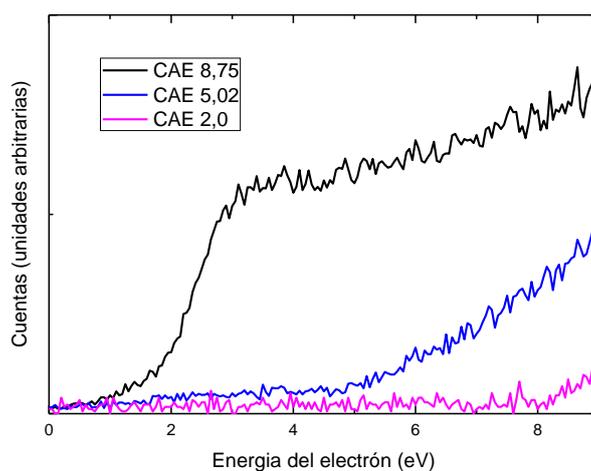


**Figura B.10:** Pico elástico de electrones de 495 eV sobre oro adquirido en diferentes modos de operación.

La figura B.11 muestra la región de baja energía de los espectros de electrones secundarios del Au obtenidos por bombardeo de fotones con una lámpara de He en diferentes modos CAE. Si bien estos espectros muestran que en la configuración con las placas de corrección es capaz de trabajar a energías de paso bajas (2 eV), la forma de los espectros cambia, atenuándose preferencialmente la parte de baja energía al disminuir la energía de paso. En la sección siguiente se muestran simulaciones de trayectorias que tienen por objetivo identificar la fuente de este problema.

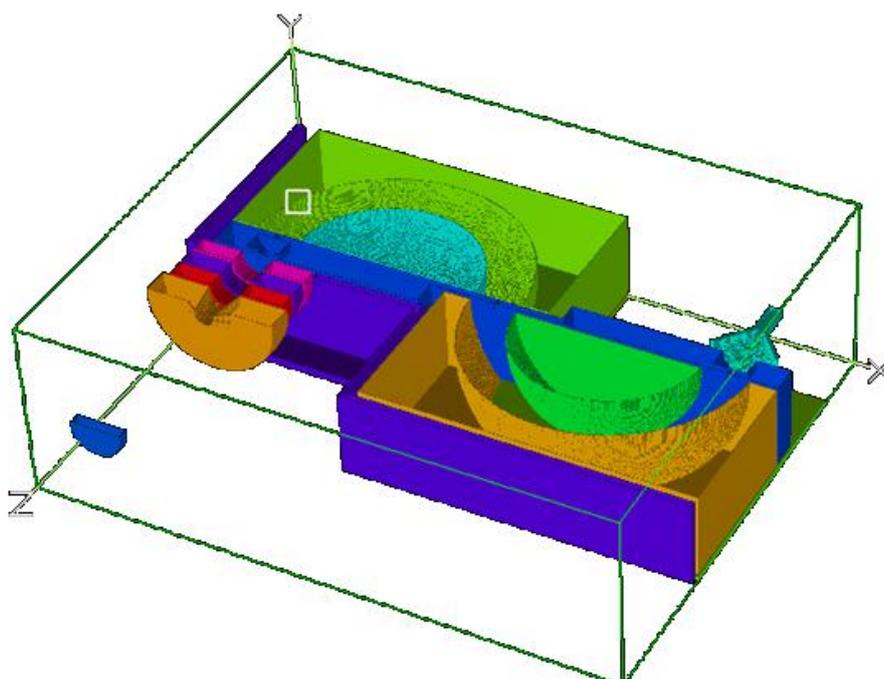
## Análisis de trayectorias

Para tener una idea más específica de lo que está sucediendo en el analizador se realizó una simulación de trayectorias en *Simion8*<sup>®</sup>. Para modelar la geometría del analizador primero se utilizó un software CAD y luego se exportó el archivo de las superficies de las piezas en un formato que podía leer el programa SIMION. La figura B.12 muestra con diferentes colores todos los elementos tenidos en cuenta en la simulación: Lentes, electrodos de análisis, blindaje, muestra y detector. El procedimiento para obtener las trayectorias se inicia con la creación de un modelo tipo malla de las superficies, posteriormente este modelo se usa para calcular el potencial electrostático y el campo por medio de elementos finitos. Finalmente, se incluyen los valores de

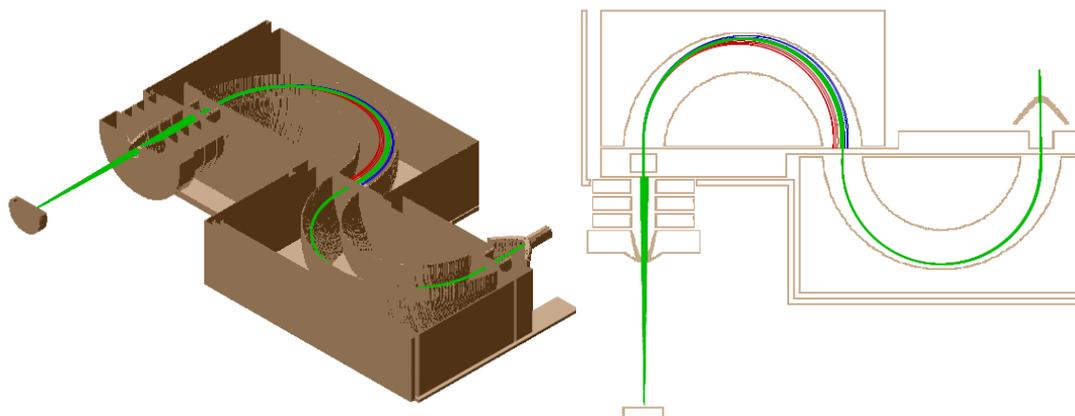


**Figura B.11:** Región de baja energía de los espectros de electrones secundarios de Au obtenidos por bombardeo de fotones de una lámpara de He con diferentes modos de adquisición CAE. Nótese que la parte del espectro hacia energías más bajas se atenúa al bajar la energía de paso

tensión que se desean simular y las condiciones del haz (energía, área de generación de partículas, divergencia, etc.). Después de realizar las configuraciones correspondientes se inicia una simulación de trayectorias como se ilustra en la figura B.13. En esta simulación en particular se analizan las trayectorias para electrones con energías cercanas a 100 eV. Basados en estas simulaciones primero se discuten los efectos de borde con y sin las placas correctoras descritas arriba y luego otros efectos relacionados con la longitud de la trayectoria y el empalme entre el primer y el segundo par de hemisferios del analizador.



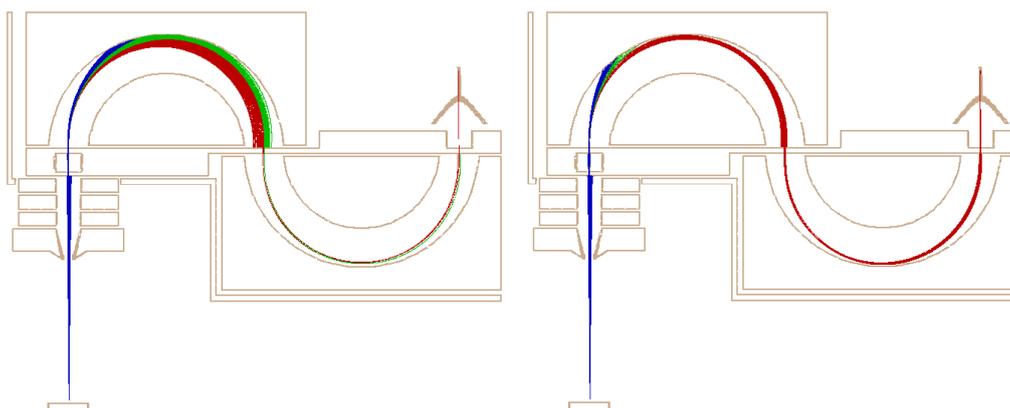
**Figura B.12:** Modelo de analizador para simulación de trayectorias



**Figura B.13:** Trayectorias de electrones en el analizador en modo CRR1 sin placas correctoras

En la figura B.13 mostramos un conjunto de trayectorias, las de color rojo corresponden a electrones en el rango de 98-103 eV, las de color verdes de 103-105 eV y finalmente las azules corresponden a energías entre 105- 108 eV. El primer efecto que observamos es que los electrones de 100 eV no llegan al detector, la energía está corrida varios eV. En esta situación no se ha incluido la corrección de placas paralelas.

Otro detalle apreciable es que las trayectorias que siguen los electrones no son las trayectorias centrales, aun cuando se está trabajando en la condición de CRR 1 en donde los efectos de borde en el potencial de la región central son bajos. Los electrones están pasando más cerca del electrodo externo y este efecto es más crítico cuando aumenta el CRR (figura B.14).

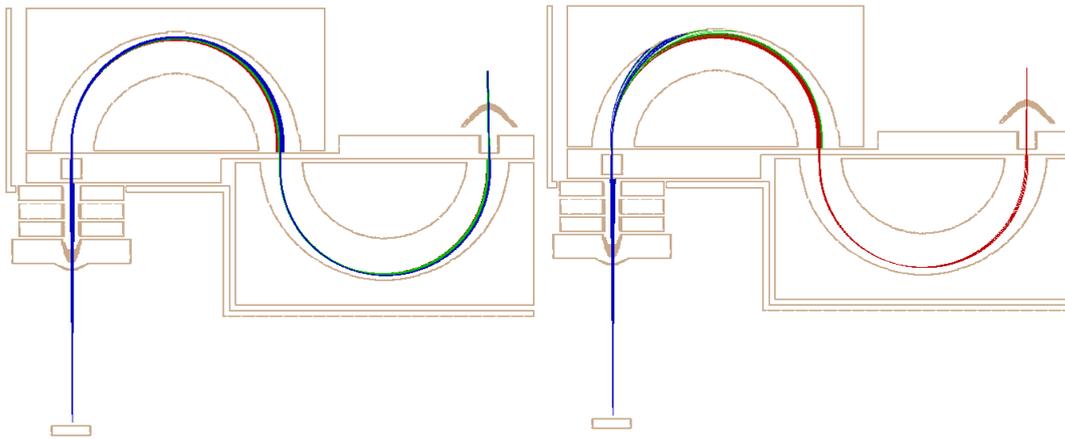


**Figura B.14:** Trayectorias de electrones en el analizador en modo CRR 4 y CRR 10 sin placas correctoras

Para CRR4 y CRR10 la simulación muestra que muchas de las trayectorias están chocando contra el electrodo externo y son cada vez menos las que logran completar la trayectoria, esto ejemplifica la mejora en la resolución y la consecuente disminución de la transmisión. El rango de energías simuladas para cada grupo de trayectorias son los

siguientes: trayectorias rojas (100-102 eV), verdes (102-104 eV), y azules (104 -106 eV). En el modo CRR10 solo las trayectorias en el rango de 100.7-100.9 eV logran pasar el primer sector y una fracción de éstas el segundo sector. De esta simulación vemos que si bien la resolución mejora con el aumento de CRR, los electrones que pasan tienen una energía media que varía con el CRR y no describen la trayectoria central.

Cuando se agregan las placas correctoras cambian tres aspectos del funcionamiento: por un lado cambia la energía de las trayectorias que pasan, en algunos casos se acerca a la teórica, por otro lado mejora la resolución del analizador, gracias a que los potenciales entre hemisferios son más uniformes (o con menos efectos de borde), y finalmente, al uniformizarse el potencial entre hemisferios el conjunto de trayectorias se hace más compacto y también aumenta la transmisión. En la próxima figura se muestra un par de simulaciones, para CRR1 y CRR10 con placas correctoras donde se aprecian estos efectos.



**Figura B.15:** Trayectorias de electrones en el analizador con placas correctoras en modos CRR 1 y CRR 10. El rango de trayectorias que llegan al detector es 103.5 a 105.5 eV en CRR 1 y de 99.7 a 100 eV En CRR 10.

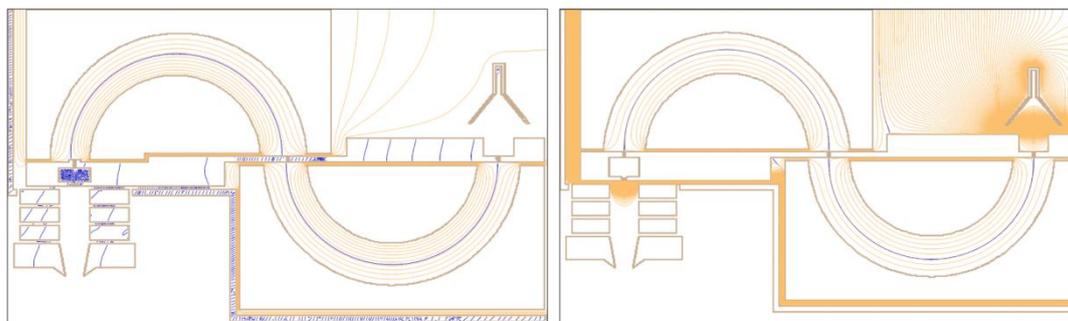
Vemos sin embargo que a pesar de las mejoras mencionadas, con el agregado de las placas correctoras las trayectorias que pasan tampoco siguen la trayectoria central y que continúa variando la energía de paso con el CRR. Estos efectos se discuten en la siguiente sección.

## Corrección del sector esférico en la zona de la trayectoria central

Según el diseño original del analizador de doble paso se construyeron las semiesferas con un ángulo ligeramente menor a  $180^\circ$ . Esto se debe al espacio requerido entre ellas para colocar las ranuras de entrada, central y de salida al detector, que deben estar aisladas de las semiesferas para flotar al analizador al potencial de retardo. Para ello se

recortaron 2 milímetros a cada semiesfera, resultando en un ángulo real de aproximadamente  $174^\circ$  (aproximadamente  $3^\circ$  menos de cada lado de la semiesfera). En este diseño se supuso que esta modificación respecto de los  $180^\circ$  no afectaría el funcionamiento, pero con base en las simulaciones que describimos a continuación se verificó que ésta era la causa principal de los problemas de funcionamiento.

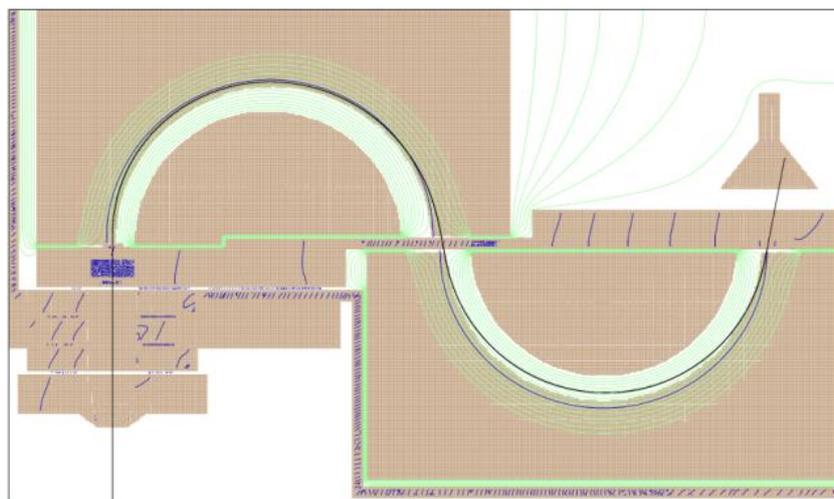
En la figura B.16 comparamos trayectorias en el analizador existente y en uno que tiene sus dos sectores de  $180^\circ$  completos. En el analizador que no tiene sus sectores completos la trayectoria central es discontinua en la zona central, luego, para hacer pasar las trayectorias se requiere operar al analizador con otros potenciales, diferentes a los teóricos (para  $180^\circ$ ) haciendo que los electrones que logran pasar por los dos hemisferios describan trayectorias diferentes a la central, acercándose al hemisferio exterior, como se mostró en la sección anterior.



**Figura B.16:** Comparación del campo eléctrico en la trayectoria central de un analizador que no completa  $180^\circ$  en su sector de análisis y uno que sí tiene los sectores completos, modo de operación CRR 4.

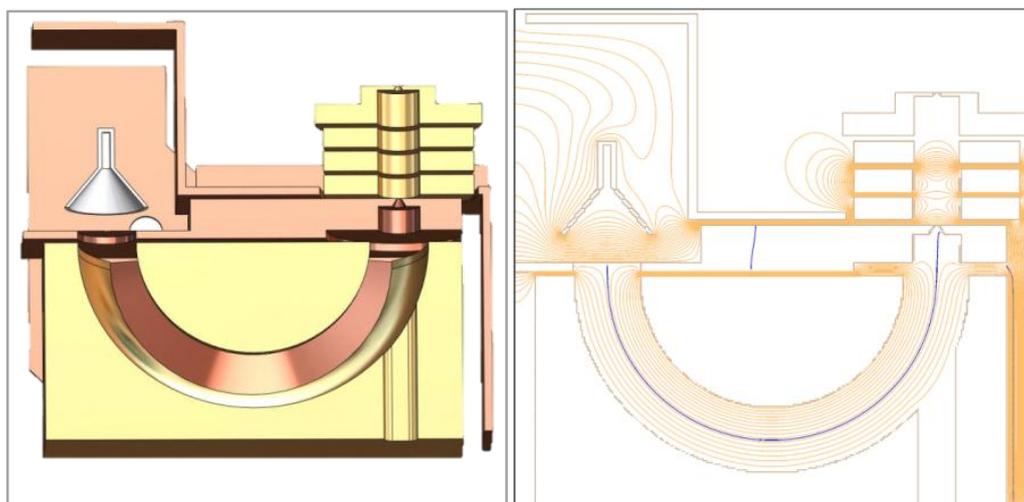
Para ver si se podía corregir este efecto de manera sencilla, modificando sólo la entrada al primer sector, se realizó una simulación extendiendo  $3^\circ$  la región de entrada. El resultado puede verse en la figura B.17, donde se consigue una condición para pasar los dos sectores de análisis que requiere usar potenciales del segundo hemisferio diferentes a los del primero.

Corrigiendo  $3^\circ$  a la entrada del sector esférico se puede ver como las partículas ingresan a la zona de análisis por la trayectoria central, tal como es de esperarse, pero a la salida, el sector de análisis termina antes de completar  $180^\circ$  y esto hace que las partículas abandonen el sector con un ángulo diferente al requerido. El segundo sector recibe las partículas en un ángulo que no es exactamente perpendicular al campo de la trayectoria central. Corrigiendo los potenciales del segundo sector se logra hacer el análisis pero con la dificultad de perder parte del haz de electrones en el medio y a la salida del segundo sector, sin mencionar que la trayectoria en él, no es la correcta. Este tipo de corrección depende del modo de operación y es difícil de implementar correctamente en forma automática para los dos modos de operación y en rangos de energía muy amplia.



**Figura B.17:** Simulación de las strayectoria extendiendo el ángulo de entrada del primer sector esférico en  $3^\circ$ , en el modo CRR 4.

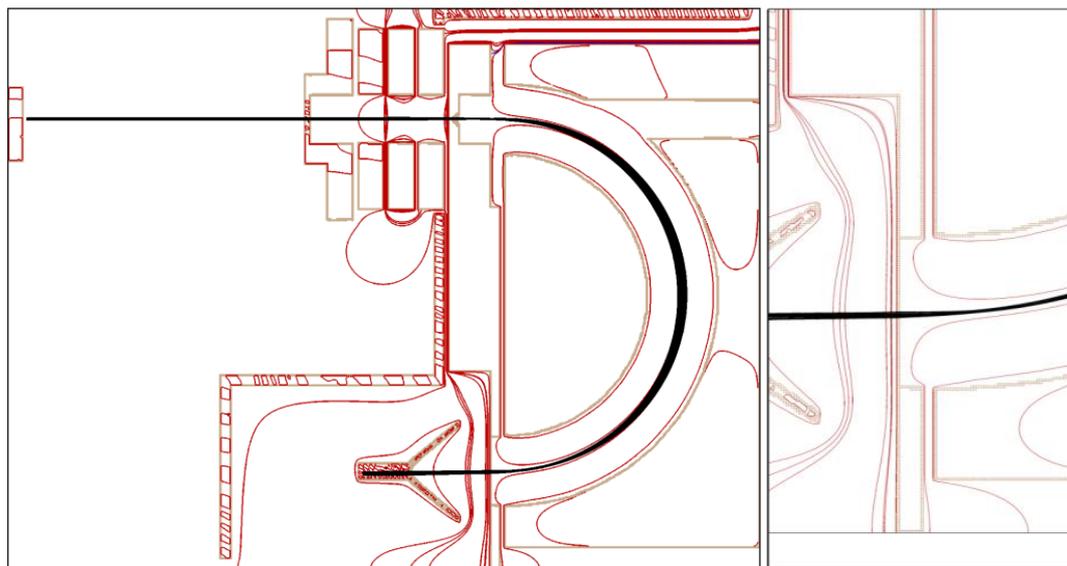
Se decidió sacrificar el segundo paso del analizador y trabajar sólo con el primer sector corregido a  $180^\circ$  completo. Antes de hacer las modificaciones necesarias se realizaron simulaciones para estudiar su comportamiento. Primero se definieron las piezas a agregar para realizar las extensiones, se modelaron mediante CAD para resolver el problema de ensamble de las mismas, y posteriormente se realizó la simulación que permite estudiar el comportamiento del analizador. Este paso previo a la construcción permitió optimizar la forma de los electrodos a la entrada y a la salida del analizador para minimizar los efectos de borde.



**Figura B.18:** Modelo CAD y simulación de analizador esférico de paso simple corregido a  $180^\circ$  en CRR 10

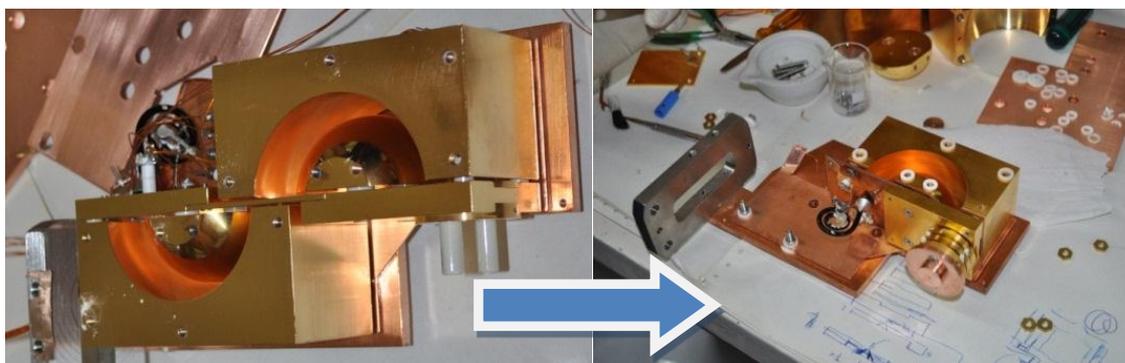
Completando el sector esférico mediante pequeñas placas de extensión y realizando cambios en la forma de los colimadores y lentes de entrada se logró determinar una

geometría que genera potenciales muy uniformes no sólo dentro del hemisferio sino también en la región de la lente de entrada y en la zona del analizador. La nueva configuración del analizador se muestra esquemáticamente en la figura B.18 junto con una simulación de trayectorias. Los potenciales resultantes junto con las trayectorias se muestran en la figura B.19. Esta figura muestra también la zona del detector ampliada.



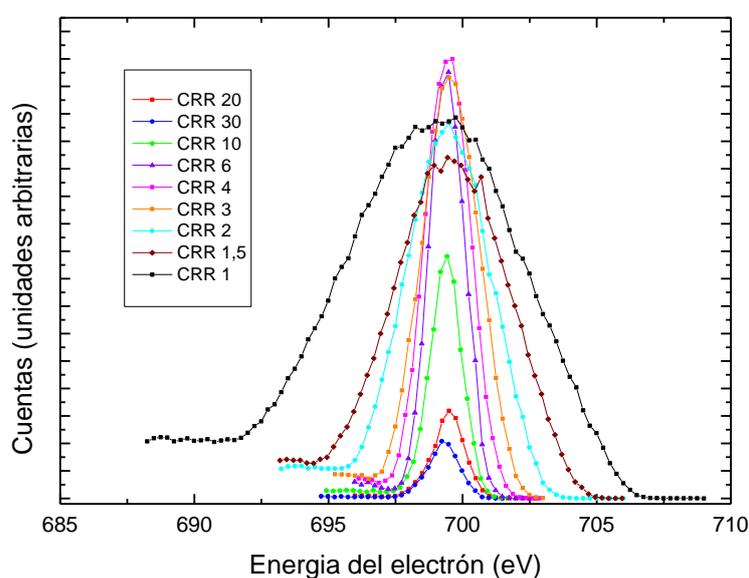
**Figura B.19:** Potenciales y simulación de trayectorias para un haz de 100 eV en CRR 10 en el analizador corregido de paso simple. El recuadro de la derecha muestra la zona del detector ampliada

En la simulación mostrada en la figura B.19 para CRR 10 puede apreciarse la uniformidad de los potenciales y el comportamiento de los electrones que describen la trayectoria central. Basado en estas simulaciones se construyeron las nuevas piezas del analizador con el mismo Cu usado anteriormente (ver figura B.20), se les aplicó el mismo proceso de limpieza y de bañado en Au, y luego se aplicó un recubrimiento de grafito en todas las zonas que ve el haz. Finalmente se realizaron los ensayos que se describen a continuación.



**Figura B.20:** Fotos que muestran la configuración inicial de doble paso y la configuración final de paso simple, incluyendo lentes y detector.

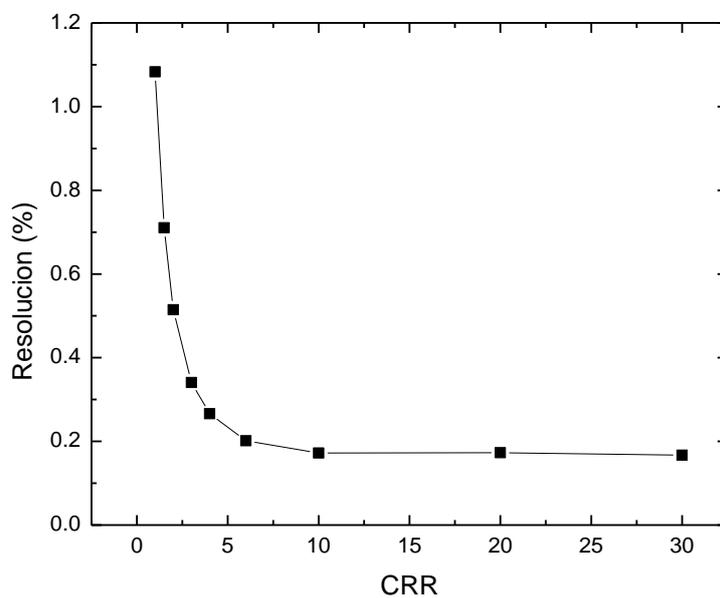
Después de implementar las modificaciones mencionadas arriba, se estudió el comportamiento del analizador mediante mediciones del pico elástico en EELS sobre Au, en diferentes rangos de energía. Lamentablemente no se pudo hacer UPS por rotura de la lámpara de He. La figura B.21 muestra espectros en la zona del pico elástico adquiridos alrededor de 700 eV para CRR 1 a CRR 20. En esta serie de espectros vemos en primer lugar que el máximo en todos los espectros se mantiene aproximadamente constante. También vemos que la resolución mejora con el aumento del CRR hasta llegar a valores absolutos cercanos a 1 eV, correspondientes a la incerteza en la energía de los electrones debido el cañón de electrones usado (ver figura B.23).



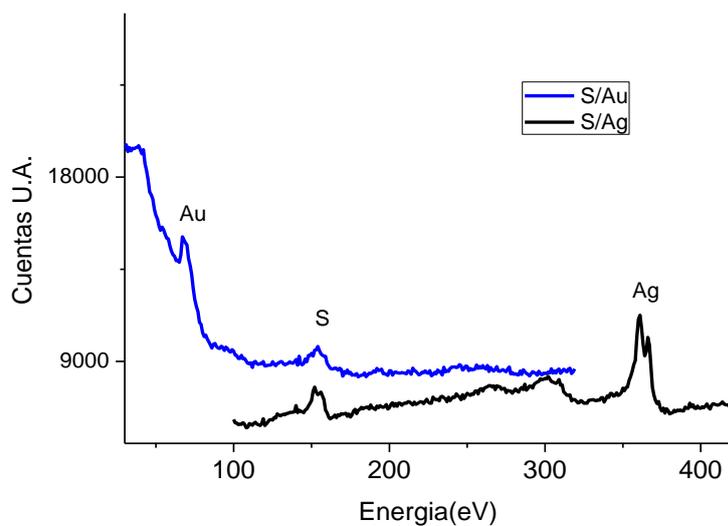
**Figura B.21:** EELS a 700eV para varios modos CRR (1 a 20)

Para estas condiciones de medición aumentar el CRR por encima de 10 sólo produce una disminución en la intensidad del pico medido ya que la resolución queda gobernada por la incerteza en la fuente de electrones. Las pruebas a más bajas energías y mejores resoluciones requieren entonces del uso de fuentes de electrones monocromatizadas, lo cual se discute en el apéndice C. En lo que sigue mostramos una aplicación del analizador de electrones para espectroscopía Auger.

En la figura B.23 se muestran los espectros AES adquiridos por E. Tossi para estudiar la adsorción de S sobre superficies Au y Ag. La posición de los picos Auger característicos de los elementos involucrados y sus intensidades relativas corresponden a valores referencia, con lo cual se concluye que en todo este rango de energías el analizador de electrones está operando de manera correcta.



**Figura B.22:** Resolución del analizador de electrones en función del modo CRR



**Figura B.23:** Espectros Auger para el sistema S/Au y S/Ag (cortesía: Exequiel Tosi, Maestría Instituto Balseiro)



# Apéndice C

## Monocromador de Electrones

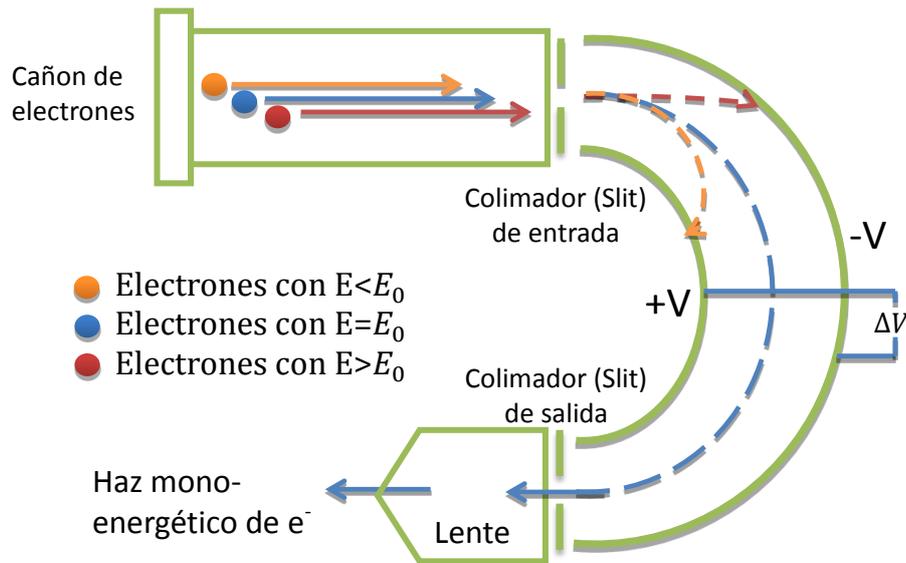
Este anexo detalla el diseño, construcción y puesta en marcha del cañón de electrones de baja energía con monocromador usado para estudiar los plasmones de superficie generados en las capas de BDMT acostados del capítulo 5. Se espera que este equipo permita junto al analizador de electrones ya descrito realizar mediciones de HREELS en moléculas adsorbidas. HREELS es una técnica muy poderosa en el estudio de superficies que da información sobre vibraciones moleculares. En el laboratorio de física de superficies actualmente no se cuenta con una técnica que dé este tipo de información, aunque sí hay varias técnicas de especificidad química. De ahí nace el interés en colocar en funcionamiento esta técnica en la cámara principal sin interferir con las demás técnicas presentes.

Dado que el costo comercial de este equipamiento es alto (50 a 100.000 USD) y que típicamente se vende en forma conjunta con el analizador de energía de electrones en configuraciones muy poco flexibles o poco compatibles con otros equipos de análisis de superficies se decidió construir una fuente de electrones monocromatizada que pudiese ser montada en la cámara principal. Se tomó como base un analizador esférico ya existente, de 35 mm, marca Comstock. Se construyó la óptica de enfoque, todos los soportes incluyendo el desplazamiento dentro de la cámara, los blindajes, el cableado y toda la electrónica de comando. A continuación se presenta una breve descripción del diseño y luego se muestran resultados de su desempeño.

### Descripción

El funcionamiento del monocromador de electrones está basado en una fuente de electrones convencional en serie con un analizador de electrones, al término del cual se coloca una lente de enfoque de los electrones en la muestra, figura C.1.

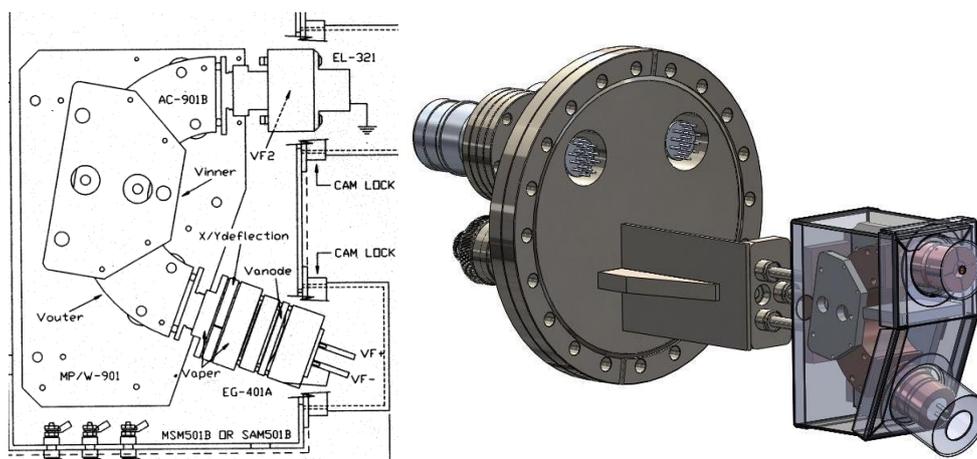
El cañón de electrones es un dispositivo que emite electrones desde un filamento, típicamente de Tungsteno, que está a alta temperatura. El conjunto consta de la etapa



**Figura C.1:** Esquema general de funcionamiento del monocromador de electrones.

de generación de electrones, una etapa de aceleración, una de enfoque y finalmente una de deflexión. De este modo los electrones producidos por emisión termo-iónica en el filamento son acelerados y conforman un haz que es enfocado y desviado hasta ingresar en el sector de análisis. Hasta aquí la dispersión en energía está entre 0.3 y 1 eV, dependiendo del tipo de filamento usado. Una vez allí el haz es monocromatizado por el sector esférico (en nuestro caso) con una resolución final que depende de las dimensiones del analizador, del conjunto de ranuras y de la energía de paso elegida, siendo deseable llegar a resoluciones absolutas de alrededor de una decena de mili eV (o menos). Finalmente, este haz mono-energético pasa a la lente de salida que lo enfoca en la muestra. El porta muestras usualmente se ubica a uno o dos centímetros de la salida del monocromador. Para este monocromador se agregó un deflector después de la lente de salida. El cañón funciona acelerando los electrones en la etapa de extracción y frenándolos al ingresar al analizador, típicamente la condición de límite por carga espacial ocurre a una energía de extracción que es 20 veces mayor que la de paso en el monocromador, por ejemplo si la energía de paso seleccionada es 5 eV, la de extracción debería buscarse alrededor de los 100 eV.

Como se mencionó anteriormente, la aplicación más directa del monocromador es para HREELS, donde se debe operar el monocromador preferentemente por debajo de 10 eV. En general es conveniente trabajar con el monocromador cerca de la muestra para lo cual se requiere un brazo de desplazamiento en UHV para acercar el monocromador a la muestra en el momento de realizar los experimentos y retraerlo completamente cuando no esté en uso. En la figura C.2 se muestran esquemas del cañón con monocromador y su montaje en el sistema que permite su desplazamiento dentro de la cámara principal.



**Figura C.2:** Monocromador comstock, sistema de soporte y blindaje magnético.

Dado que la operación del monocromador (y todas las partes del sistema EELS) puede estar muy afectada por campos eléctricos o magnéticos se decidió construir un blindaje en  $\mu$  metal que cubre totalmente el monocromador. Con esta misma finalidad se reemplazaron tornillos que estaban magnetizados, se utilizó una termocupla para medir la temperatura de la muestra no magnética y se verificó que el campo en toda la cámara estuviese por debajo de los 10 mGauss que es el límite de medición de nuestro gaussímetro. Para obtener estos valores bajos de campos magnéticos ayuda que la cámara principal está construida en  $\mu$ - metal macizo. Las partes del sistema de desplazamiento más cercanas al monocromador se construyeron con materiales no magnéticos tales como aleaciones de CuBe o Cu puro.

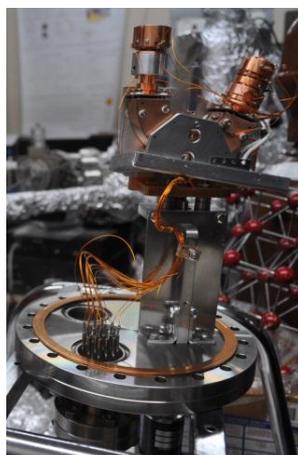
Otro aspecto importante a tener en cuenta para mejorar la resolución del instrumento es la calidad de las superficies de los electrodos. A bajas energías una variación de 0.1 V en los potenciales de contacto o en la función trabajo de las superficies pueden afectar la operación del monocromador. Por este motivo se depositó oro electro-químicamente sobre todos los electrodos con el fin de evitar variaciones en la función trabajo de la superficie del cobre a medida que esta se oxida con el tiempo. También se probó cubrir la superficie con grafito pero este procedimiento hizo cambiar la constante del analizador respecto del valor teórico por lo cual se limpió dicha capa y se decidió trabajar con las piezas doradas. En la figura C.3 se puede ver el set de piezas del monocromador cubiertas de una fina película de oro para evitar la oxidación y uniformizar los potenciales de contacto de las piezas.

El montaje final del monocromador se muestra en la figura C.4. Se observa el sistema de desplazamiento en UHV, el cableado y parte del blindaje a campos eléctricos y magnéticos. También se observan los sectores básicos del instrumento: el cañón de electrones de baja energía, el sector de análisis y la etapa de enfoque y deflexión del



**Figura C.3:** Electrodo que componen el monocromador de electrones con baño de oro.

haz producido.

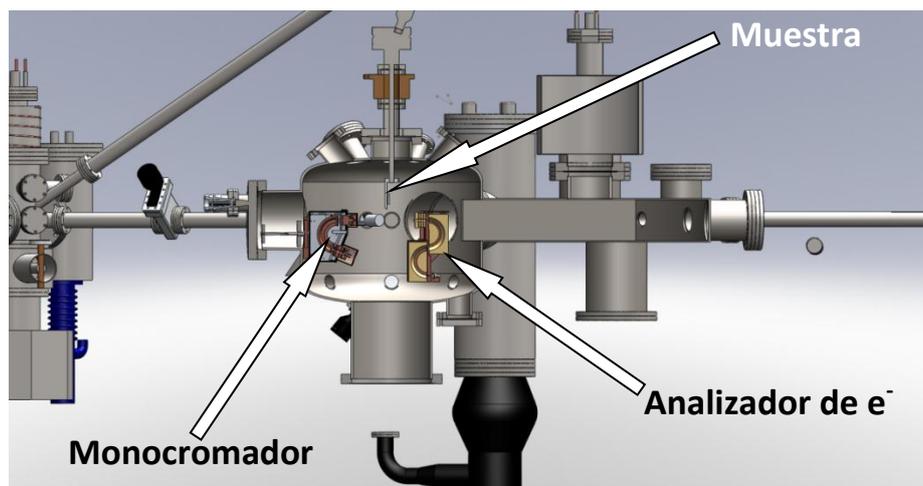


**Figura C.4:** Foto del monocromador de electrones montado en la brida de 8" con su sistema de desplazamiento.

Finalmente, en la figura C.5 se muestra un esquema de la posición del monocromador en la cámara y como éste al ser desplegado conforma junto con el analizador de electrones un equipo de HREELS.

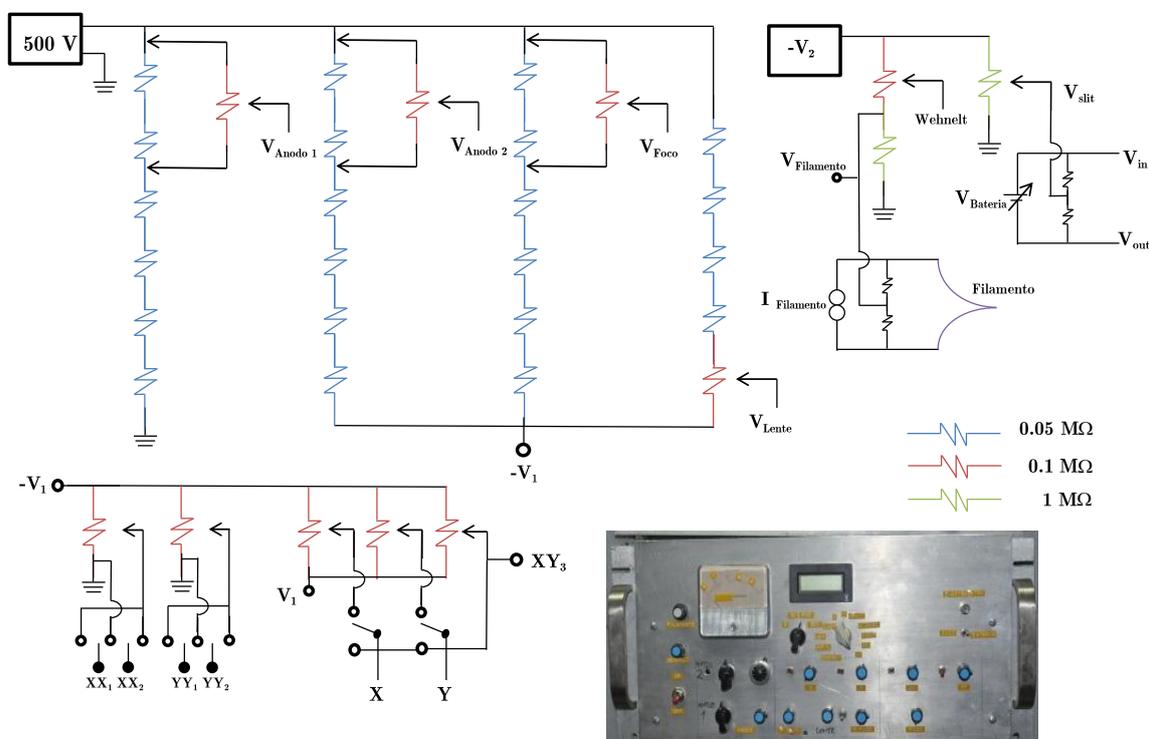
La electrónica de comando del analizador se construyó de manera que fuera posible controlar todas las tensiones de los electrodos desde una misma unidad y en forma independiente. Se debe controlar la corriente de filamento, la energía de los electrones que está definida por el potencial en el punto medio del filamento, el potencial de Wenhelt, los electrodos de extracción (dos ánodos), ambas lentes de enfoque, los dos pares de deflectores, el potencial de flotación del analizador (potencial de las ranuras), y la diferencia de potencial entre ambos hemisferios.

El circuito esquemático se muestra en la figura C.6. Vemos en el diagrama que se necesitan: una fuente de corriente para el filamento, una fuente de tensión muy estable que define la energía de los electrones ( $-V_2$ ), una fuente que controla la diferencia de potencial entre hemisferios, que por su bajo consumo se utiliza una batería recargable de 12 Volts ( $V_{batería}$ ), un par de fuentes (positiva,  $V_1$  y negativa,  $-V_1$ ) para los deflectores



**Figura C.5:** Esquema de montaje del monocromador y del analizador de electrones para HREELS en la cámara principal.

y una fuente de 500 V para ánodos y lentes. Dado que uno de los ánodos y las lentes pueden requerir potenciales negativos, la excursión de potencial para estos elementos va entre los 500 V y  $-V_1$ . La fuente de corriente de filamento y la de 500 V fueron construidas en el laboratorio, mientras que para  $-V_1$ ,  $+V_1$  y  $-V_2$  se usan fuentes comerciales de bajo nivel de ruido (menores a 5 mV).

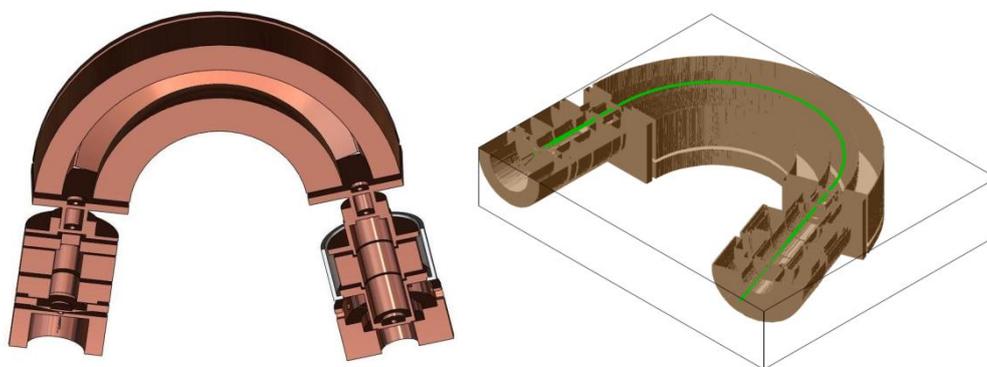


**Figura C.6:** Diagrama esquemático del circuito de la fuente de Control del monocromador y foto del panel frontal de la electrónica de control.

El primer deflector, que define el ingreso de los electrones a su propio analizador

tiene tres elementos, se pueden poner al mismo potencial y usarse como lente de enfoque o se pueden colocar potenciales diferentes a cada uno de los tres elementos. Durante la operación se encontró que debido a que algunas fuentes operaban en forma flotada se inducía ruido de 50 Hz y de alta frecuencia. Estos problemas se fueron minimizando con filtros y eligiendo el recorrido de los cables dentro de la fuente general. Todas las tensiones se controlan a través de potenciómetros de 10 vueltas y se pueden medir con un voltímetro y una llave selectora ubicada en el panel frontal. Cuando se trabaja a bajas energías, para la sintonía final, que es muy crítica, se desconecta este voltímetro para evitar ruido.

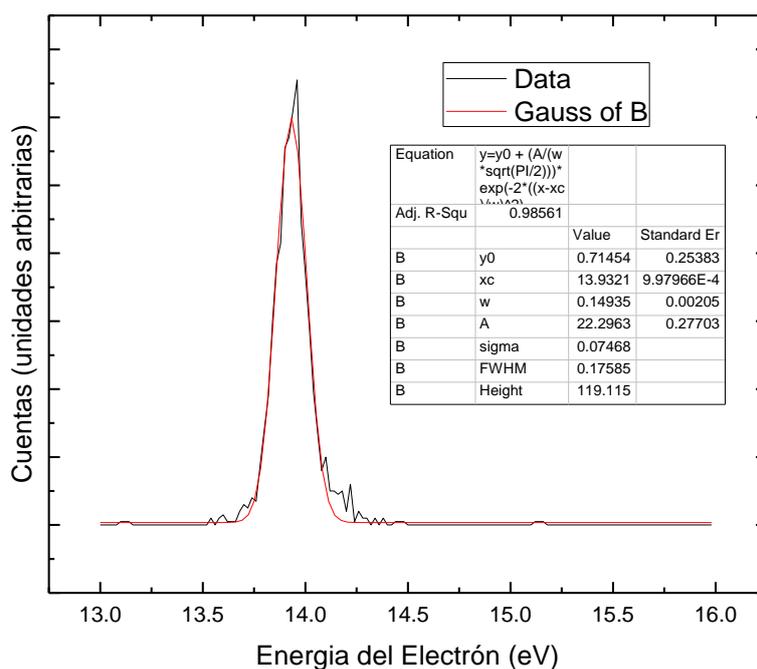
Con la cantidad de tensiones necesarias para controlar todo el monocromador es difícil encontrar la mejor condición de haz mono-energético. Por esto motivo, para tener un conjunto de parámetros iniciales se realizó una simulación con el programa *SIMION*<sup>®</sup>. Para ello se realizó primero el modelo CAD y luego con *SIMION*<sup>®</sup> se realizó el análisis de trayectorias para diferentes tensiones aplicadas a los electrodos. En la figura C.7 se muestra una imagen del modelo CAD y de la posterior simulación en el programa *SIMION*<sup>®</sup>. Con esta información adicional se logró establecer algunas condiciones de trabajo en las cuales se espera obtener de manera más rápida un haz de baja energía y de buena resolución.



**Figura C.7:** Modelo CAD del monocromador de electrones y simulación de trayectorias con el programa *SIMION*.

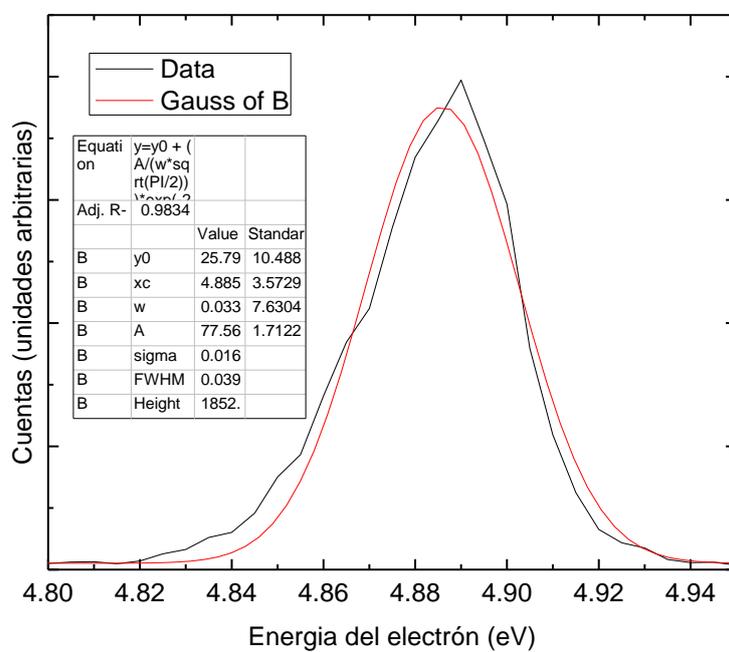
En las primeras etapas de prueba del monocromador se logró medir un espectro de pico elástico a 14 eV tal como se muestra en la figura C.8. El espectro fue medido en cobre (111), en CRR 10, con el analizador de electrones descrito en el apéndice 2, Teniendo en cuenta la resolución del analizador de electrones se determinó que el monocromador de electrones estaba operando con una resolución de 150 meV.

Se observó que era muy difícil bajar la energía de paso en el monocromador, por debajo de 10 eV se produce una pérdida muy grande de corriente y hasta el momento no se pudo identificar la causa. La electrónica es similar a la usada en el analizador



**Figura C.8:** Pico elástico de electrones en Cu a 14 eV de energía incidente y 170 meV de resolución total (monocromador + analizador).

de electrones discutido en el apéndice B y con éste hemos logrado operarlo a energías de paso por debajo de 1 eV mientras que en el monocromador el límite más bajo ronda los 5 eV. Por su geometría, operar a 5 eV da una resolución de unos 50 meV. Para mejorar esta situación se trabajó en la desmagnetización de todos los elementos del monocromador y en ajustes finos para evitar posibles errores de alineación, pero hasta el momento, la mejor resolución alcanzada está alrededor de 40 meV, tal como se observa en el espectro del pico elástico de la figura C.9. De estos 40 meV de resolución se estima que la contribución del analizador es cercana a 10 meV. Si bien la resolución en energía requiere ser mejorada, las condiciones actuales son adecuadas para estudiar plasmones de baja energía (como en Au y Ag, capítulo 5) y algunas excitaciones de vibraciones moleculares como la indicada, a modo de prueba, en la figura 2.13 Del capítulo 2.



**Figura C.9:** Pico elástico de electrones sobre cobre a 4.88 eV de energía incidente y 39 meV de resolución.

# Bibliografía

- [1] Winter, H., Schüller, A. Fast atom diffraction during grazing scattering from surfaces. *Progress in Surface Science*, **86**, 169 – 221, 2011. [xii](#), [xii](#), [xvii](#), [xxiii](#), [27](#), [31](#), [102](#)
- [2] Rodríguez, L., Gayone, J., Martiarena, M., Sánchez, E., Grizzi, O., Blum, B., *et al.* Direct recoil spectroscopy of alkanethiol covered surfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **258**, 183 – 188, 2007. [xiii](#), [40](#), [41](#)
- [3] Ziegler, J., Ziegler, M., Biersack, J. Computer code srim 2006.02. <http://www.srim.org>, **0**, 0, 2006. [xiv](#), [2](#), [56](#), [58](#), [66](#)
- [4] Rocca, M., Biggio, F., Valbusa, U. Surface-plasmon spectrum of ag(001) measured by high-resolution angle-resolved electron-energy-loss spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **42**, 2835–2841, 1990. [xvi](#), [21](#), [90](#), [91](#), [92](#), [97](#), [114](#)
- [5] Park, S. J., Palmer, R. E. Plasmon dispersion of the au(111) surface with and without self-assembled monolayers. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 216805, 2009. [xvi](#), [21](#), [90](#), [91](#), [92](#), [97](#), [114](#)
- [6] Gayone, J. E. Experimento tof. En: N. A. Oscar Grizzi (ed.) Espectroscopia de iones aplicada al estudio de la adsorción de H y K en GaAs(110), tomo 1, págs. 1–74. Instituto Balseiro, 2000. [xxiii](#)
- [7] Rousseau, P., Khemliche, H., Borisov, A. G., Roncin, P. Quantum scattering of fast atoms and molecules on surfaces. *Physical Review Letters*, **98**, 016104, 2007. [xxiii](#), [99](#), [100](#), [107](#), [108](#), [114](#)
- [8] Rodríguez, L. M., Cristina, L. J., Alarcón, L. S., Blum, B., Salvarezza, R. C., Xi, L., *et al.* Adsorption and thermal stability of alkanethiol films on gaas(110): A comparative study by tof-drs and tof-sims. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **269**, 924 – 931, 2011. [xxiv](#)

- [9] Alarcon, L. S., Chen, L., Esaulov, V. A., Gayone, J. E., Sánchez, E. A., Grizzi, O. Thiol terminated 1,4-benzenedimethanethiol self-assembled monolayers on au(111) and inp(110) from vapor phase. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 19993–19999, 2011. [xxv](#), [xxix](#), [2](#), [58](#), [66](#)
- [10] Salazar Alarcón, L., Cristina, L. J., Shen, J., Jia, J., Esaulov, V. A., Sánchez, E. A., *et al.* Growth of 1,4-benzenedimethanethiol films on au, ag, and cu: Effect of surface temperature on the adsorption kinetics and on the single versus multilayer formation. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 17521–17530, 2013. [xxv](#), [xxix](#)
- [11] Zugarramurdi, A., Debiossac, M., Lunca-Popa, P., Alarcón, L. S., Momeni, A., Khemliche, H., *et al.* Surface-grating deflection of fast atom beams. *Phys. Rev. A*, **88**, 012904, 2013. [xxvi](#), [xxx](#), [105](#)
- [12] Käshammer, J., Wohlfart, P., WeiB, J., Winter, C., Fisher, R., Mittler-Neher, S. Selective gold deposition via cvd onto self-assembled organic monolayers. *Opt. Mater.*, **9**, 406–410, 1998. [1](#), [54](#)
- [13] Rieley, H., Kendall, G., Zemicael, F., Smith, T., Yang, S. X-ray studies of self-assembled monolayers on coinage metals. 1. alignment and photooxidation in 1,8-octanedithiol and 1-octanethiol on au. *Langmuir*, **14**, 5147–5153, 1998.
- [14] Aliganda, A., Lieberwirth, I., Glasser, G., Duwez, A.-S., Sun, Y., Mittler, S. Fabrication of equally oriented pancake shaped gold nanoparticles by sam-templated omcvd and their optical response. *Org. Electron*, **8**, 161–174, 2007.
- [15] Sakotsubo, Y., Ohgi, T., Fujita, D., Ootuka, Y. Tunneling spectroscopy of isolated gold clusters grown on thiol/dithiol mixed self-assembled monolayers. *Phys. E*, **29**, 601–605., 2005. [1](#)
- [16] Liang, J., Rosa, L., Scoles, G. Nanostructuring, imaging and molecular manipulation of dithiol monolayers on au(111) surfaces by atomic force microscopy. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 17275–17284, 2007. [1](#)
- [17] Krapchetov, D., Ma, H., Jen, A., Fischer, D., Loo, Y.-L. Solvent-dependent assembly of terphenyl- and quaterphenyldithiol on gold and gallium arsenide. *Langmuir*, **21**, 5887–5893, 2005. [64](#)
- [18] Krapchetov, D., Ma, H., Jen, A., Fischer, D., Loo, Y.-L. Deprotecting thioacetyl-terminated terphenyldithiol for assembly on gallium arsenide. *Langmuir*, **24**, 851–856, 2008. [64](#)

- [19] Fahlman, M., Salaneck, W. Surfaces and interfaces in polymer-based electronics. *Surface Science*, **500**, 904–922, 2002.
- [20] Loo, Y.-L., Lang, D., Rogers, J., Hsu, J. Electrical contacts to molecular layers by nanotransfer printing. *Nanoletters*, **3**, 913–917, 2003. [1](#), [2](#), [64](#)
- [21] Li, W., Kavanagh, K., Matzke, C., Talin, A., Leonard, F., Faleev, S., *et al.* Ballistic electron emission microscopy studies of au/molecule/n-gaas diodes. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6252–6256, 2005.
- [22] Hsu, J., Lang, D., West, K., Loo, Y.-L., Halls, M., Raghavachari, K. Occupied states of the molecular layer in au-alkanedithiol-gaas diodes. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5719–5723, 2005. [1](#)
- [23] Pethkar, S., Aslam, M., Mulla, I., Ganeshan, P., Vijayamohanan, K. Preparation and characterisation of silver quantum dot superlattice using self-assembled monolayers of pentanedithiol. *J. Mater. Chem.*, **11**, 1710–1714, 2001. [1](#)
- [24] Sarathy, K., Thomas, P., Kulkarni, G. U., Rao, C. Superlattices of metal and meta-semiconductor quantum dots obtained by layer-by-layer deposition of nanoparticle arrays. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 399–401, 1999.
- [25] Sun, Q., Selloni, A., Scoles, G. Electronic structure of metal/molecule//metal junctions: A density functional theory study of the influence of the molecular terminal group. *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 3493–3498, 2006.
- [26] Coropceanu, V., Cornil, J., Filho, D., Olivier, Y., Silbey, R., Brédas, J.-L. Charge transport in organic semiconductors. *Chem. Rev*, **107**, 926–952, 2007. [1](#)
- [27] Mirkin, C., Ratner, M. Molecular electronics. *Annu. Rev. Phys Chem*, **43**, 719–754, 1992. [1](#)
- [28] Reed, M., Zhou, C., Muller, C., Burgin, T., Tour, J. Conductance of a molecular junction. *Science*, **278**, 252–254, 1997. [1](#)
- [29] Aldakov, D., Bonnassieux, Y., Geffroy, B., Palacin, S. Selective electroless copper deposition on self-assembled dithiol monolayers. *Applied Materials Interfaces*, **1**, 584–589, 2009. [1](#), [2](#)
- [30] Rifai, S., Morin, M. Isomeric effect on the oxidative formation of bilayers of benzenedimethanethiol on au(111), *j. electroanal. Chem.*, **550-551**, 277–289, 2003. [2](#)
- [31] Qu, D., Uosaki, K. Electrochemical metal deposition on top of an organic monolayer. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 17570–17577, 2006.

- [32] Silien, C., Dreesen, L., Cecchet, F., Thiry, P., Peremans, A. Orientation and order of self-assembled p-benzenedimethanethiol films on pt(111) obtained by direct adsorption and via alkanethiol displacement. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6357–6364, 2007.
- [33] Kobayashi, K., Horiuchi, T., Yamada, H., Matsushige, K. Stm studies on nanoscopic structures and electric characteristics of alkanethiol and alkanedithiol self-assembled monolayers. *Thin Solid Films*, **331**, 210–215, 1998. [2](#)
- [34] Joo, S.-W., Han, S., Kim, K. Adsorption characteristics of p-xylene- $\alpha,\alpha'$ -dithiol on gold and silver surfaces: Surface-enhanced raman scattering and ellipsometry study. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10831–10837, 1999. [2](#)
- [35] Carot, M., Esplandiu, M., Cometto, F., Patrito, E., Macagno, V. Reactivity of 1,8-octanedithiol monolayers on au(111): Experimental and theoretical investigation. *J. Electroanal. Chem.*, **579**, 13–23, 2005.
- [36] Esplandiu, M., Carot, M., Cometto, F., Macagno, V., Patrito, E. Electrochemical stm investigation of 1,8-octanedithiol monolayers on au(111): Experimental and theoretical study. *Surf. Sci.*, **600**, 155–172, 2006. [1](#)
- [37] Hamoudi, H., Guo, Z., Prato, M., Dablemont, C., Zheng, W., Bourguignon, B., *et al.* On the self-assembly of short chain alkanedithiols. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 6836–6841, 2008. [1](#), [2](#), [53](#)
- [38] Hamoudi, H., Prato, M., Dablemont, C., Cavalleri, O., Canepa, M., Esaulov, V. Self-assembly of 1,4-benzenedimethanethiol self-assembled monolayers on gold. *Langmuir*, **26**, 7242–7247, 2010. [2](#), [61](#)
- [39] Daza Milone, M., Hamoudi, H., Rodríguez, L., Rubert, A., Benitez, G., Vela, M., *et al.* Self-assembly of alkanedithiols on au(111) from solution : Effect of chain length and self-assembly conditions. *Langmuir*, **25**, 12945–12953, 2009.
- [40] Pasquali, L., Seeber, R., Nannarone, S., Datta, D., C.Dablemont, C., Hamoudi, H., *et al.* A ups, xps and nexafs study of self-assembly of standing 1,4-benzenedimethanethiol sams on gold. *Langmuir*, **27**, 4713–4720, 2011. [61](#)
- [41] Pasquali, L., Terzi, F., Zanardi, C., Pigani, L., Seeber, R., Paolicelli, G., *et al.* Structure and properties of 1,4-benzenedimethanethiol films grown from solution on au(1 1 1): An xps and nexafs study. *Surf. Sci.*, **601**, 1419–1427, 2007. [1](#), [2](#)
- [42] Jia, J., Mukherjee, S., Hamoudi, H., Nannarone, S., Pasquali, L., Esaulov, V. Lying-down to standing-up transitions in self assembly of butanedithiol monolayers

- on gold and substitutional assembly by octanethiols. *J. Phys. Chem. C*, **9**, 4625–4631, 2013. [2](#)
- [43] Leung, T., Gerstenberg, M., Lavrich, D., Scoles, G., Schreiber, F., Poirier, G. 1,6-hexanedithiol monolayers on au(111): A multitechnique structural study. *Langmuir*, **16**, 549–561, 2000. [2](#)
- [44] Pugmire, D. L., Tarlov, M. J., Van Zee, R. D. Structure of 1,4-benzenedimethanethiol self-assembled monolayers on gold grown by solution and vapor techniques. *Langmuir*, **19**, 3720–3726, 2003. [2](#)
- [45] Akkerman, H., Naber, R., Jongbloed, B., Van Hal, P., Blom, P., de Leeuw, D., *et al.* Electron tunneling through alkanedithiol self-assembled monolayers in large-area molecular junctions. *PNAS*, **104**, 11161–11166, 2007. [2](#)
- [46] Browne, C. P., Craig, D. S., Williamson, R. M. Spherical electrostatic analyzer for measurement of nuclear reaction energies. *Review of Scientific Instruments*, **22**, 952–965, 1951. [120](#)
- [47] Christine, L. M., Daniel, B., John, P. M., Sundararajan, U., Orlando, M. C., Detlef, S., *et al.* Molecular self-assembly at bare semiconductor surfaces: Characterization of a homologous series of n-alkanethiolate monolayers on gaas(001). *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5231–5243, 2006. [64](#)
- [48] Dana, M. R., Jason, C. J., Julia, W. H., Karen, L. K., Dimiter, T., Ulrich, S., *et al.* Molecular orientation in octanedithiol and hexadecanethiol monolayers on gaas and au measured by infrared spectroscopic ellipsometry. *Langmuir*, **25**, 919–923, 2009. [64](#)
- [49] Gayone, J., Pregliasco, R., Gómez, G., Sánchez, E., Grizzi, O. Topographic and crystallographic haracterization of a grazing-ion-bombarded gaas (110) surface by time-of-flight ion-scattering-spectrometry. *Phys. Rev. B*, **56**, 4186, 1997. [64](#)
- [50] Gayone, J., Sánchez, E., Grizzi, O. Adsorption kinetics and surface unrelaxation in h:gaas(110) studied by time-of-flight scattering and recoiling spectrometry. *Surf. Sci.*, **188**, 419, 1999.
- [51] Heegemann, W., Meister, K., Bechtold, E., Hayek, K. The adsorption of sulfur on the (100) and (111) faces of platinum; a leed and aes study. *Surf. Sci.*, **49**, 161–180, 1975. [61](#)
- [52] Hiromichi, Y., Butera, R., Gu, Y., Waldeck, H. Characterization of the surface to thiol bonding in self-assembled monolayer films of csh on inp(100) by angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy. *Langmuir*, **15**, 8640–8644, 1999. [64](#)

- [53] Jun, N., Shinichi, H. Density functional theory investigation of benzenethioladsorption on au(111). *J. of Chem. Phys*, **120**, 8, 2004. [60](#)
- [54] Li-Jun, W., Mimi, T., Hiroyuki, N., Masatoshi, O. Molecular orientation and ordered structure of benzenethiol adsorbed on gold(111). *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3563–3569, 2000.
- [55] Lim, J., Kwon, O., Joo, S. Interfacial structure of 1,3-benzenedithiol and 1,3-benzenedimethanethiol on silver surfaces: Surface-enhanced raman scattering study and theoretical calculations. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 6816–6821, 2008. [52](#)
- [56] Rodríguez, L., Gayone, J., Sánchez, E., Grizzi, O., Blum, B., Salvarezza, R., *et al.* Direct recoil spectroscopy of alkanethiol covered surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7807–7813, 2007. [64](#), [69](#), [71](#)
- [57] Oleksandr, V., Jan, J. D. Structure of thiol self-assembled monolayers commensurate with the gaas (001) surface. *Langmuir*, **24**, 13299–13305, 2008. [64](#)
- [58] Poirier, G., Fitts, W., White, J. Two-dimensional phase diagram of decanethiol on au(111). *Langmuir*, **17**, 1176, 2001. [69](#)
- [59] Serkovic Loli, L., Gayone, J., Martiarena, M., Sánchez, E., Grizzi, O., Pasquali, L., *et al.* Growth of n,n-bis(1-ethylpropyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide films on ag (111). *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 17866–17875, 2009.
- [60] Tosi, E., Ruano, G., Bengió, S., Salazar Alarcón, L., Sánchez, E., Khalid, M., *et al.* Adsorption on au(111) and ag(111): a comparative study of ion scattering and electron spectroscopies. *Nucl. Instr. Meth. B.*, **315**, 55–59, 2013. [2](#), [61](#), [62](#)
- [61] Chaudhari, V., Harish, M., Srinivasan, S., Esaulov, V. Substitutional self-assembly of alkanethiol and selenol sams from a lying-down doubly tethered butanedithiol sam on gold. *J. Phys. Chem. C*, **33**, 16518–1652, 2011. [2](#)
- [62] Zareie, H., McDonagh, A., Edgar, J., Ford, M., Cortie, M., Phillips, M. Controlled assembly of 1,4-phenylenedimethanethiol molecular nanostructures. *Chem Mater.*, **18**, 2376–2380, 2006. [2](#), [52](#), [53](#), [61](#)
- [63] Pasquali, L., Terzi, F., Seeber, R., Doyle, B., Nannarone, S. Adsorption geometry variation of 1,4-benzenedimethanethiol self-assembled monolayers on au(111) grown from the vapor phase. *J.Chem. Phy.*, **128**, 134711, 2008. [3](#), [54](#), [95](#)
- [64] Rabalais, J. Principles and applications of ion scattering spectrometry. surface chemical and structural analysis. *Wiley- Interscience*, **1**, 553, 2003. [4](#), [51](#)

- [65] Rabalais, J. W. Time-of-flight scattering and recoiling spectrometry. *Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **9**, 1293–1299, 1991. [10](#)
- [66] Schuller, A., Wethekam, S., Winter, H. Diffraction of fast atomic projectiles during grazing scattering from a  $\text{Si}(100)$  surface. *Physical Review Letters*, **98**, 016103, 2007. [26](#), [99](#), [100](#), [108](#), [114](#)
- [67] Donev, S., Brack, N., Aris, N. J., Pigram, P. J., Singh, N. K., Usher, B. Surface reactions of 1-propanethiol on  $\text{GaAs}(100)$ . *Langmuir*, **21**, 1866, 2005. [38](#)
- [68] McGuinness, C. L., Diehl, G. A., Blasini, D., Smilgies, D.-M., Zhu, M., Samarth, N., *et al.* Molecular self-assembly at bare semiconductor surfaces: Cooperative substrate molecule effects in octadecanethiolate monolayer assemblies on  $\text{GaAs}(111)$ ,  $(110)$ , and  $(100)$ . *ACS Nano*, **4**, 3447–3465, 2010. [41](#)
- [69] Rodríguez, L. M., Gayone, J. E., Sánchez, E. A., Grizzi, O., Blum, B., Salvarezza, R. C., *et al.* Gas phase formation of dense alkanethiol layers on  $\text{GaAs}(110)$ . *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 7807–7813, 2007. [41](#), [44](#)
- [70] Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., Whitesides, G. M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, **105**, 1103–1170, 2005. [41](#)
- [71] Dubois, L. H., Zegarski, B. R., Nuzzo, R. G. Molecular ordering of organosulfur compounds on  $\text{Au}(111)$  and  $\text{Au}(100)$ : Adsorption from solution and in ultrahigh vacuum. *The Journal of Chemical Physics*, **98**, 678–688, 1993. [41](#)
- [72] Camillone, N., Khan, K., Osgood, J. R. The thermal chemistry of model organosulfur compounds on gallium arsenide  $(110)$ . *Surface Science*, **453**, 83–102, 2000. [43](#), [48](#)
- [73] Huang, T., Lin, T., Teng, T., Lai, Y., Hung, W. Adsorption and thermal reaction of short-chain alkanethiols on  $\text{GaAs}(100)$ . *Surface Science*, **603**, 1244 – 1252, 2009. [43](#), [45](#), [46](#), [48](#)
- [74] Yongseok, J., Zhu, X., Hsu, J. Formation of alkanethiol and alkanedithiol monolayers on  $\text{GaAs}(001)$ . *Langmuir*, **22**, 3627–3632, 2006. [45](#), [64](#)
- [75] Zhang, Y., Yong, K., Lai, Y., Xu, G., Wang, X. Selective attachment of 1,4-benzenedimethanethiol on the copper mediated  $\text{Si}(111) (7\times 7)$  surface through s-cu linkage. *J Phys Chem B*, **109**, 13843–6, 2005. [52](#)

- [76] Rodríguez, L., Gayone, J., Sánchez, E., Ascolani, H., Grizzi, O., Sánchez, M., *et al.* Adsorption of short-chain alkanethiols on  $ag(1\ 1\ 1)$  studied by direct recoiling spectroscopy. *Surf. Sci.*, **600**, 2305–2316, 2006. [53](#), [55](#), [60](#)
- [77] Yu, M., Ascolani, H., Zampieri, G., Woodruff, D., Satterley, C., Jones, R., *et al.* The structure of atomic sulfur phases on  $au(111)$ . *J. Phys. Chem. C*, **111**, 10904–10914, 2007. [61](#)
- [78] Wan, L.-J., Terashima, M., Noda, H., Osawa, M. Molecular orientation and ordered structure of benzenethiol adsorbed on gold(111). *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 3563–3569, 2000. [62](#), [75](#), [113](#)
- [79] Zerulla, D., Chassé, T. Structure and self-assembly of alkanethiols on iii-v semiconductor (110) surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **172**, 78–87, 2009. [64](#)
- [80] Vericat, C., Vela, M., Benitez, G., Carro, P., Salvarezza, R. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: New challenges for a well-known system. *Chem. Crit. Rev.*, **39**, 1805–1834, 2010. [64](#), [69](#)
- [81] Yu, M., Ascolani, H., Zampieri, G., Woodruff, D. P., Satterley, C. J., Jones, R. G., *et al.* The structure of atomic sulfur phases on  $au(111)$ . *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 10904–10914, 2007. [78](#), [93](#)
- [82] Yu, M., Woodruff, D. P., Satterley, C. J., Jones, R. G., Dhanak, V. R. Structural investigation of the interaction of molecular sulfur with  $ag(111)$ . *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 3152–3162, 2007. [79](#), [84](#), [93](#)
- [83] Hermann, K., Van Hove, M. A. Leedpat3 (leed pattern analyzer). <http://www.fhi-berlin.mpg.de/KHsoftware/LEEDpat>, **3**, 2013. [25](#), [82](#)
- [84] Rusu, P. C., Brocks, G. Surface dipoles and work functions of alkylthiolates and fluorinated alkylthiolates on  $au(111)$ . *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 22628–22634, 2006. [84](#), [87](#)
- [85] Moreno-López, J. C., Grizzi, O., Martiarena, M. L., Sánchez, E. A. Initial growth of  $n,n'$ -bis(1-ethylpropyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimide films on  $cu(100)$ . *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 11679–11685, 2013. [85](#)
- [86] Otálvaro, D., Veening, T., Brocks, G. Self-assembled monolayer induced  $au(111)$  and  $ag(111)$  reconstructions: Work functions and interface dipole formation. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 7826–7837, 2012. [87](#)

- [87] Feng, B., Qin, H., He, J., He, X., Cheng, P., Chen, L., *et al.* Tuning the surface plasmon on ag(111) by organic molecules. *Journal of Applied Physics*, **112**, 2012. [90](#)
- [88] Lustemberg, P. G., Vericat, C., Benitez, G. A., Vela, M. E., Tognalli, N., Fainstein, A., *et al.* Spontaneously formed sulfur adlayers on gold in electrolyte solutions: Adsorbed sulfur or gold sulfide? *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 11394–11402, 2008. [93](#)
- [89] Wolkow, R. A., Moskovits, M. A comparative study of the electron energy loss spectrum and the surface-enhance raman spectrum of benzene adsorbed on silver. *The Journal of Chemical Physics*, **96**, 3966–3980, 1992. [94](#)
- [90] Estermann, I., Stern, A. Beugung von molekularstrahlen (bending of molecular rays. *Z. PhysikB*, **61**, 1930. [100](#)
- [91] Ramsey, N. Molecular beams: our legacy from otto stern. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, **10**, 121–125, 1988. [100](#)
- [92] Gravielle, M., Miraglia, J., Schüller, A., Winter, H. Interaction potentials for multi-electron atoms in front of a lif (001) surface 3 from rainbow scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **317, Part A**, 77–82, 2013. [110](#)
- [93] Ibach, H. Physics of surfaces and interfaces. *Springer Berlin Heidelberg New York*, ISBN-13 **978-3-540- 34709-5**, 1–255, 2006. [120](#)



# Publicaciones asociadas

1. Alarcon, L. S., Chen, L., Esaulov, V. A., Gayone, J. E., Sánchez, E. A., Grizzi, O. “Thiol terminated 1,4-benzenedimethanethiol self-assembled monolayers on au(111) and inp(110) from vapor phase”. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 2011.
2. Rodríguez, L. M., Cristina, L. J., Alarcón, L. S., Blum, B., Salvarezza, R. C., Xi, L., et al. “Adsorption and thermal stability of alkanethiol films on GaAs(110): A comparative study by tof-drs and tof-sims”. *Nucl. Instr. Meth. B.*, 269, 2011.
3. Salazar Alarcón, L., Cristina, L. J., Shen, J., Jia, J., Esaulov, V. A., Sánchez, E. A., et al. “Growth of 1,4-benzenedimethanethiol films on au, ag, and cu: Effect of surface temperature on the adsorption kinetics and on the single versus multilayer formation”. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 2013.
4. Zugarramurdi, A., Debiossac, M., Lunca-Popa, P., Alarcón, L. S., Momeni, A., Khemliche, H., et al. “Surface-grating deflection of fast atom beams”. *Phys. Rev. A*, 2013.
5. Tosi, E., Ruano, G., Bengió, S., Salazar Alarcón, L., Sánchez, E., Khalid, M., et al. “Adsorption on au(111) and ag(111): a comparative study of ion scattering and electron spectroscopies”. *Nucl. Instr. Meth. B.*, 315, 2013.
6. L. Salazar Alarcón, J. Jia, A. Carrera, V.A. Esaulov, H. Ascolani, J.E. Gayone, E.A. Sánchez, O. Grizzi “Direct Recoil Spectroscopy of Atoms and Self-Assembled Monolayers at Surfaces”. *Vacuum*, xxx, 2014.



# Agradecimientos

Primero quiero dar gracias a Pao y Emanuel por darme el espacio y tolerar las jornadas de trabajo y medición. a mi padres Libardo, Norma y mi Hermano Diego, mis abuelos, tíos y tías por apoyarme desde la distancia.

Gracias a mis maestros (Nono, Esteban y Esteban (Leo) porque de ellos aprendí mucho durante estos años de arduo trabajo. Por darme la confianza para desarmar y tocar algunas de las fibras mas íntimas del Kevatrito, aún con mis temblorosas y pesadas manos.

A Luis Miguel y a Laura Serkovic, por orientarme los primeros días en el laboratorio, a Sebas, Lu, Gus, Juanca, Carlitos Po, Ezequiel, Vale, Bichis, Laura R., Pablin y Rene por su amistad y por hacer mas divertida de alguna manera la vida en Bariloche (incluyendo tertulias en Argentino).

A todos los investigadores de la División Colisiones Atómicas por las discusiones y el apoyo. También quiero agradecer particularmente a los técnicos (Depe, Carlos, Lucas, Oscar, Cesar y Emilio), por que ellos hicieron posible el desarrollo experimental de este trabajo resolviendo los problemas de fabricación y reparación de piezas, además por los ratos amenos y los chascarrillos. Fuera del ámbito profesional también les agradezco por su colaboración en los tiempos mas difíciles.

Al FONCyT y al CONICET por financiar esta investigación. Finalmente al lector por interesarse en esta “monografía ligera”, Espero sea de su agrado pues mi fuerte no es el verso o la prosa.

